

Université de Montréal

**Fabrication et caractérisation de cellules solaires
organiques nanostructurées par la méthode de
nanoimpression thermique**

par

Mathieu Lamarche

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Août, 2015

© Mathieu Lamarche, 2015

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Fabrication et caractérisation de cellules solaires organiques
nanostructurées par la méthode de nanoimpression thermique

présenté par

Mathieu Lamarche

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Michel Côté,	président-rapporteur
Sjoerd Roorda,	directeur de recherche
James D. Wuest,	membre du jury

Mémoire accepté le _____

Ut quantum sic vis.

RÉSUMÉ

La morphologie des couches actives des cellules solaires organiques joue un rôle important sur l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique de ces dispositifs. Les hétérojonctions planaires et les hétérojonctions en volume sont les plus communément utilisées. Cependant, la morphologie idéale pour l'efficacité se situerait à mi-chemin entre celles-ci. Il s'agit de l'hétérojonction nanostructurée qui augmenterait la surface entre les couches actives de matériaux tout en favorisant le transport des porteurs de charge. L'objectif de ce projet de maîtrise est d'étudier l'impact de l'implantation de nanostructures dans les cellules solaires organiques sur leurs performances photovoltaïques. Pour ce faire, on utilise la méthode de nanoimpression thermique sur le matériau donneur, le P3HT, afin que celui-ci forme une interface nanostructurée avec le matériau accepteur, le PCBM. Pour effectuer les nanoimpressions, des moules en alumine nanoporeuse ont été fabriqués à l'aide du procédé d'anodisation en deux temps développé par *Masuda et al.* Ces moules ont subi un traitement afin de faciliter leur séparation du P3HT. Les agents antiadhésifs PDMS et FTDS ont été utilisés à cette fin. Les résultats obtenus témoignent de la complexité d'exécution du procédé de nanoimpression. Il a été démontré que la pression appliquée durant le procédé, la tension superficielle des éléments en contact et les dimensions des nanopores des moules sont des paramètres critiques pour le succès des nanoimpressions. Ceux-ci ont donc dû être optimisés de manière à réussir cette opération. Ainsi, des cellules à interface nanostructurée à 25% avec des nanobâtonnets de 35 nm de hauteur ont pu être fabriquées. Les cellules nanostructurées ont démontré une efficacité $2,3 \pm 0,6$ fois supérieure aux cellules sans nanostructures, dites planaires. D'autre part, un solvant a été proposé pour diminuer l'interdiffusion entre les couches de P3HT et de PCBM pouvant altérer les nanostructures. Ce phénomène bien connu survient lors du dépôt de la couche de PCBM avec le dichlorométhane, un solvant orthogonal avec ces matériaux. Des mesures au TOF-SIMS ont démontré que le limonène permet de diminuer l'interdiffusion entre les couches de P3HT et de PCBM, ce qui en fait un meilleur solvant orthogonal que le dichlorométhane.

Mots clés : cellules solaires organiques, nanoimpression, interdiffusion, P3HT, PCBM, nanostructures, solvant orthogonal, alumine nanoporeuse, anodisation

ABSTRACT

The morphology of active layers in organic solar cells plays an important role on the power conversion efficiency (PCE) of these devices. The planar heterojunction and the bulk heterojunction are the most commonly used. However, the ideal morphology for efficiency would be halfway between the two. Indeed, the so called nanostructured heterojunction would increase the surface between active layers of solar cells while promoting the transport of charge carriers. The objective of this thesis is to study the impact of the implementation of nanostructures in organic solar cells on their performance. To this end, we used the thermal nanoimprint lithography (*T-NIL*) process to nanostructure a layer of P3HT, the donor material, so that it forms a nanostructured interface with PCBM, the acceptor material. To perform nanoimpressions, nanoporous anodized aluminium oxide (*AAO*) molds were manufactured using the two-step anodization process developed by *Masuda et al.* These were treated with mold-release agents to facilitate separation with P3HT. FTDS and PDMS were used for this purpose. The results have demonstrated the complexity of execution of the nanoimprinting process. It has been shown that the pressure applied during the process, the surface tension of engaging elements and the dimensions of the mold's nanopores are critical parameters to achieve successful nanoimpressions. They therefore had to be optimized to achieve this task. Thus, cells having an interface covered with 25% of nanorods 35 nm high could be fabricated successfully. Nanostructured cells showed efficiencies 2.3 ± 0.6 times higher than cells without nanostructures, with so called planar morphology. Furthermore, a solvent has been proposed to reduce interdiffusion between P3HT and PCBM layers capable of altering the nanostructures. This well-known phenomenon occurs during the deposition of PCBM layer with dichloromethane, an orthogonal solvent with these materials. TOF-SIMS measurements showed that limonene acts also as an orthogonal solvent which reduces the interdiffusion between P3HT and PCBM layers. This makes limonene a better orthogonal solvent than dichloromethane with these materials.

Key words : organic solar cells, nanoimpression, interdiffusion, nanostructures, orthogonal solvent, nanoporous alumina, anodization, P3HT, PCBM

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tables	vi
Liste des sigles	ix
Remerciements	xi
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Fonctionnement des cellules solaires organiques	3
1.3 Théorie des nanoimpressions	8
Chapitre 2: Fabrication des moules à nanoimpression	13
2.1 Types de moules	13
2.2 Choix du moule	14
2.3 Fabrication des moules en aluminium anodisé	16
2.3.1 Processus d'anodisation de l'aluminium	16
2.3.2 Méthodologie expérimentale de l'anodisation	19
2.3.2.1 Polissage de l'aluminium	19
2.3.2.2 Anodisation en deux temps	23
2.3.2.3 Agrandissement des pores	25
2.3.3 Traitement de surface	25
2.4 Caractérisation des moules	27
2.4.1 Morphologie de surface	27
2.4.2 Rugosité et ondulation	34
2.4.3 Angles de contact	37

Chapitre 3:	Fabrication des cellules solaires organiques	39
3.1	Préparation des substrats	40
3.2	Couche de matériau donneur	42
3.2.1	Dépôt de la couche de P3HT à la tournette	42
3.2.2	Nanoimpression de la couche de P3HT	43
3.3	Couche de matériau accepteur	54
3.3.1	Revue de littérature : Interdiffusion P3HT-PCBM	55
3.3.2	Dépôt de la couche de PCBM avec le dichlorométhane	55
3.3.3	Recherche d'un meilleur solvant orthogonal avec la combinaison P3HT-PCBM	58
3.3.3.1	Sélection des solvants potentiels	58
3.3.3.2	Expérimentation des solvants potentiels	61
3.3.4	Dépôt de la couche de PCBM avec le limonène	64
3.4	Dépôt des cathodes en aluminium	65
Chapitre 4:	Caractérisation des cellules solaires	67
4.1	Morphologie des couches	67
4.1.1	Épaisseur et uniformité	67
4.1.1.1	Méthodologie des mesures d'épaisseur	67
4.1.1.2	Mesures d'épaisseur au profilomètre	72
4.1.2	Morphologie des nanostructures	75
4.1.3	Interdiffusion P3HT-PCBM	100
4.2	Performances des cellules photovoltaïques	106
Chapitre 5:	Conclusion	114
Annexe A:	Annexe	117
Références		120

LISTE DES FIGURES

1.1	Diagramme de bandes d'une cellule solaire organique et processus de conversion d'énergie solaire en énergie électrique	4
1.2	Processus de génération de courant sous illumination dans une cellule photovoltaïque organique	5
1.3	Morphologie optimale de l'hétérojonction d'une cellule solaire organique . .	7
1.4	Étapes du processus de lithographie par nanoimpression thermique	9
1.5	Schéma de l'angle de contact d'un liquide sur une surface	10
1.6	Défauts de fabrication communs avec le processus de nanoimpression d'un polymère	11
2.1	Dimensions idéales du moule à fabriquer pour la nanoimpression du polymère	15
2.2	Schéma du processus d'anodisation selon la méthode de Madusa et al	17
2.3	Schéma du creusage des pores dans l'aluminium durant l'anodisation	19
2.4	Schéma du montage d'anodisation utilisé	24
2.5	Surface d'un moule en aluminium anodisé à 25 V	28
2.6	Schéma de la vue en coupe de la membrane d'alumine nanoporeuse observée au MEB	30
2.7	Membrane d'alumine nanoporeuse sur feuille d'aluminium observée à un angle de 25 ° au MEB	30
2.8	Diamètre des pores des membranes nanoporeuses d'alumine anodisées à 25 V en fonction de la durée d'immersion dans l'acide phosphorique	32
2.9	Membranes d'alumine nanoporeuses anodisées à 25 V observées au MEB pour différents temps de traitement dans l'acide phosphorique	33
2.10	Membrane d'alumine nanoporeuse avec des pores de 23 nm de diamètre observée à l'AFM	34
2.11	Profils de rugosité et ondulation avec une longueur d'onde de coupure de 100 μm sur de l'aluminium poli avec la méthode C	35
2.12	Exemples de profils de rugosité et ondulation avec un mauvais choix de longueur d'onde de coupure	36

3.1	Représentation schématique des cellules solaires fabriquées	40
3.2	Photographie d'une plaquette de verre sur une tournette	41
3.3	Montage A pour la nanoimpression de P3HT	45
3.4	Montage de nanoimpression avec serre-joint en C	47
3.5	Montage de nanoimpression avec la presse	49
3.6	Schéma du support à compression	50
3.7	Montage utilisé avec le support à compression	51
3.8	Schéma du montage E	52
3.9	Angles de contact des solvants orthogonaux potentiels mesurés sur une couche de P3HT	62
3.10	Photographie de deux solvants orthogonaux sursaturés avec du P3HT . . .	64
3.11	Patron des électrodes en aluminium déposées par évaporation thermique . .	65
4.1	Schéma d'un trait sur un échantillon pour mesurer l'épaisseur d'une couche de matériau	68
4.2	Schéma du profil d'un trait sur une couche mince	68
4.3	Schéma des points de mesure sur les plaquettes au profilomètre	69
4.4	Schéma des zones illuminées sur les plaquettes durant les mesures au simulateur solaire	69
4.5	Photographie d'un couteau rotatif sur compas	70
4.6	Photographie d'un trait circulaire interne tracé sur une couche de P3HT . .	71
4.7	Schéma des échantillons nanostructurés lors de l'observation au MEB	76
4.8	Morphologie de la couche d'or déposé à la surface des échantillons de P3HT nanoimprimés	78
4.9	Surface de l'échantillon B.1 observée au MEB	81
4.10	Nanobâtonnets observés à la surface de l'échantillon B.7 au MEB	82
4.11	Nanobâtonnets à la surface de l'échantillon C.1 observés au MEB	85
4.12	Photographie d'un moule avec des traces de P3HT à sa surface	87
4.13	Résidu de P3HT à la surface d'un moule suite à une nanoimpression observé au MEB	89
4.14	Portion arrachée d'une couche de P3HT observée au MEB à la suite d'une nanoimpression	92
4.15	Nanobâtonnets arrachés observés au MEB à la suite d'une nanoimpression .	96
4.16	Schéma de la séparation moule-échantillon effectuée à l'aide d'un rouleau .	97

4.17	Zones déformées à la surface d'un échantillon de P3HT observé au MEB à la suite d'une nanoimpression	98
4.18	Zone de contact P3HT-moule à la surface d'un échantillon observé au MEB à la suite d'une nanoimpression	99
4.19	Courbes normalisées de l'intensité des ions mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur sur un échantillon avec une couche de PCBM déposée à l'aide de dichlorométhane	103
4.20	Courbes normalisées de l'intensité des ions mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur sur un échantillon avec une couche de PCBM déposée à l'aide de limonène	104
4.21	Courbes normalisées des ratios d'intensité des ions C_2^-/S^- mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur pour les échantillons fabriqués avec le limonène et le dichlorométhane	105
4.22	Identification des paramètres de performances sur un exemple de courbe I-V d'une cellule solaire	107
4.23	Courbes courant-tension des cellules solaires planaires et nanostructurées .	112
A.1	Patron utilisé par <i>Colorado Concept Coatings LLC</i> pour déposer la couche de ITO sur les plaquettes de verre	118

LISTE DES TABLES

1.1	Efficacité des cellules nanostructurées et planaires P3HT/PCBM en fonction du diamètre des nanobâtonnets selon certaines références.	8
2.1	Méthodes de polissage des bandes d'aluminium.	20
2.2	Profondeur des pores des membranes nanoporeuses d'alumine en fonction du temps d'anodisation à $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$	29
2.3	Diamètre des pores des membranes nanoporeuses d'alumine en fonction du voltage d'anodisation à $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$	31
2.4	Rugosité et ondulation moyenne des plaques d'aluminium mesurées au profilomètre.	37
2.5	Angles de contact moyen des moules en alumine nanoporeuse en fonction du traitement et écart type inter-échantillon.	38
3.1	Conditions utilisées pour la nanoimpression de P3HT selon la littérature. .	43
3.2	Tests effectués avec le montage A.	45
3.3	Tests effectués avec le montage B.	47
3.4	Test effectué avec le montage C.	48
3.5	Tests effectués avec le montage D.	51
3.6	Tests effectués avec le montage E.	53
3.7	Méthodes de dépôt de la couche de PCBM avec le dichlorométhane. . . .	57
3.8	Estimation théorique de la solubilité du P3HT et du PCBM dans divers solvants effectuée par <i>Machui et al.</i> [1].	59
3.9	Mesures expérimentales de la solubilité du P3HT et du PCBM selon la littérature.	59
3.10	Propriété des solvants orthogonaux potentiels pour la fabrication de cellules solaires bicouches selon [2].	61
3.11	Solubilité du P3HT et du PCBM dans le limonène et le dichlorométhane. .	63
3.12	Méthodes de dépôt de la couche de PCBM avec le limonène.	65
4.1	Comparaison des mesures d'épaisseur obtenues avec la méthode des traits perpendiculaires et la méthode des traits circulaires.	72

4.2	Épaisseur des couches de matériau déposées à la tournette mesurée avec la méthode des traits circulaires.	73
4.3	Résultats des tests effectués avec le montage A.	77
4.4	Résultats des tests effectués avec le montage B.	80
4.5	Dimensions des nanobâtonnets en P3HT obtenues avec le montage B. . . .	80
4.6	Résultats du test effectué avec le montage C.	85
4.7	Résultats des tests effectués avec le montage D.	87
4.8	Résultats des tests effectués avec le montage E.	91
4.9	Dimensions des nanobâtonnets en P3HT obtenues avec le montage E. . . .	94
4.10	Ions caractéristiques des matériaux à observer au TOF-SIMS	102
4.11	Performances photovoltaïques des cellules planaires.	109
4.12	Performances photovoltaïques des cellules nanostructurées.	110
A.1	Conditions expérimentales lors des mesures d'interdiffusion P3HT/PCBM au TOF-SIMS	119

LISTE DES SIGLES

AAO	Oxide d'aluminium anodisé (<i>Anodized Aluminium Oxide</i>)
AEDL	Longueur moyenne de diffusion des excitons (<i>Average Exciton Diffusion Length</i>)
AFM	Microscope à force atomique (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DCM	Dichlorométhane
EBL	Lithographie à faisceau d'électrons (<i>Electron Beam Lithography</i>)
FDTS	Perfluorodécyltrichlorosilane
FEPA	<i>Federation of the European Producers of Abrasives</i>
GISAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (<i>Grazing-Incidence Small-Angle Scattering</i>)
GCM	Groupe de recherche en physique et technologie des Couches Minces
HOMO	Haute orbitale moléculaire occupée (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
ISO	Organisation internationale de normalisation (<i>International Organization for Standardization</i>)
ITO	Oxyde d'indium-étain (<i>Indium Tin Oxide</i>)
LMF	Laboratoire de Microfabrication
LUMO	Basse orbitale moléculaire vacante (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NIL	Lithographie par Nanoimpression (<i>Nanoimprint Lithography</i>)
P3HT	Poly(3-Hexylthiophène)
PCBM	[6,6]-Phényl-C ₆₁ -Butanoate de Méthyle

PCE	Efficacité de conversion énergétique (<i>Power Conversion Efficiency</i>)
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEDOT	Poly(3,4-Éthylènedioxythiophène)
PSS	Poly(Styrènesulfonate) de Sodium
RBS	Spectrométrie des ions rétrodiffusés (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
TOF-SIMS	Spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
XPS	Spectrométrie photoélectronique par rayons X (<i>X-ray Photoelectron Spectrometry</i>)

REMERCIEMENTS

Ce projet de maîtrise est le résultat d'une collaboration entre de nombreuses personnes sans lesquelles sa réalisation n'aurait pas été possible. Je tiens à remercier sincèrement tous ceux et celles qui y ont contribué de près ou de loin. Plus spécifiquement, j'aimerais souligner l'importance que certains ont eu sur le projet de recherche.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche, le professeur Sjoerd Roorda, qui m'a accepté dans son groupe de recherche malgré mon cheminement atypique. Sjoerd est un scientifique hors pair qui démontre une grande ouverture d'esprit et avec lequel il est agréable de discuter. Son enthousiasme, son positivisme et sa capacité à rassembler les gens inspirent à donner le meilleur de soi-même. Sjoerd, merci sincèrement de m'avoir guidé durant le projet, spécialement pour la grande confiance que tu m'as témoignée.

J'aimerais ensuite remercier les professeurs Michel Côté et Jim Wuest d'avoir accepté de faire partie du comité d'évaluation de ce mémoire. D'ailleurs, il faut mentionner que la réalisation du projet n'aurait pas été possible sans leur implication.

En effet, Michel est celui qui a eu l'idée originale de ce projet de recherche. Je tiens à le remercier pour son aide au début du projet, ce qui m'a donné la chance de travailler sur un sujet de recherche aussi intéressant.

Également, il faut souligner l'importante contribution de Jim Wuest et de son groupe de recherche au projet. Jim nous a apporté son entière collaboration pour la fabrication des cellules solaires dans son laboratoire, ce qui fut fort apprécié. Un gros merci à Minh Trung Dang du groupe de Jim qui a été mon mentor pour la fabrication de cellules solaires organiques. Sa rigueur et sa patience font de lui un excellent pédagogue avec lequel il est agréable de travailler. Merci aussi à Alice Heskia pour ses judicieux conseils, son support moral durant le projet et pour m'avoir autorisé à "squatter" son bureau de temps en temps.

Un autre groupe de recherche dont l'apport au projet est incontestable est celui du professeur David Ménard. Jonathan Bellemare et Louis-Philippe Carignan, deux anciens étudiants du groupe, ont réalisé le montage qui a été utilisé pour la fabrication des moules en aluminium anodisé. Merci à Jonathan de m'avoir enseigné l'art de l'anodisation. Également, merci beaucoup à David pour son ouverture et la confiance qu'il m'a accordée suite au départ de ses étudiants.

Merci à Josianne Lefebvre, associée de recherche au LASM, pour ses judicieux conseils,

son amabilité, sa franchise et pour toutes les intéressantes discussions. Son aide avec les équipements de mesures a été très utile et fort appréciée tout au long du projet.

Je tiens également à remercier les techniciens du LMF pour m'avoir aidé à solutionner plusieurs problématiques et pour m'avoir appris à utiliser leurs équipements. Merci à Christophe Clément, à Alireza Mesgar et à Marie-Hélène Bernier.

Merci également à Louis Godbout et Martin Chicoine pour leur aide quant au processus de nanoimpression et à la caractérisation avec le RBS.

Un gros merci à mon père et ma mère pour toutes leurs suggestions, pour leurs encouragements et pour leur aide jusqu'à la fin du projet. Aussi, je tiens à remercier tous mes collègues et amis qui ont suivi avec intérêt la progression de mon projet au fil des années. Votre présence dans les dernières années a été plus importante que vous ne pouvez l'imaginer. Merci de m'avoir aidé à accomplir ce défi des quatre dernières années.

J'aimerais terminer en remerciant mon ancien directeur de recherche à l'École Polytechnique, Jean-Jacques Laurin. Merci Jean-Jacques de m'avoir initié au monde de la recherche il y a huit ans. Sans cette bonne expérience, je n'aurais sans nul doute jamais osé ce retour aux études afin d'accomplir cette ambition de faire de la recherche en physique.

Chapitre 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Depuis la révolution industrielle du 19^e siècle, l'humanité ne cesse d'accroître sa consommation énergétique. En effet, des données démontrent que la consommation d'énergie mondiale a augmenté exponentiellement au cours des 150 dernières années [3]. Or, 96% de l'énergie consommée aujourd'hui à travers le monde provient de sources non renouvelables [4]. Afin d'éviter d'atteindre un jour un point de carence énergétique planétaire, il est essentiel d'augmenter l'utilisation de sources d'énergie renouvelables, tel que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire. D'autre part, la pollution associée à l'industrie des combustibles fossiles est considérée par une majorité d'experts de la communauté scientifique comme une cause du réchauffement climatique [5–7]. Celui-ci pourrait causer des dommages irréversibles à l'écosystème de la planète [8]. Les sources d'énergie renouvelables et non polluantes permettraient donc à l'humanité de prospérer au niveau énergétique tout en préservant l'intégrité de la nature.

L'énergie solaire est le type d'énergie le plus abondant sur terre. En effet, la planète terre recevrait assez d'énergie solaire à sa surface en une heure pour subvenir aux besoins énergétiques annuels mondiaux [9]. En récoltant l'énergie solaire sur 0,4% de la surface terrestre avec une efficacité de conversion énergétique de 10%, on estime que l'énergie produite serait suffisante pour répondre à la demande mondiale [10]. Les dispositifs qui permettent de convertir l'énergie solaire en énergie électrique sont appelés cellules photovoltaïques ou cellules solaires. Le principal frein à l'essor des technologies photovoltaïques se situe au niveau des coûts de production. Effectivement, l'énergie provenant des technologies photovoltaïques actuelles coûterait environ deux fois plus cher à produire qu'avec le charbon ou le gaz naturel [11]. Il est donc essentiel de réduire le coût de production de cette énergie afin qu'elle puisse être compétitive face aux combustibles fossiles. Comme il a été observé durant les dernières années, le coût des énergies fossiles a tendance à augmenter avec le temps [12]. Cependant, de fortes variations des prix peuvent encore survenir sur le marché, ce qui nuit à l'expansion des technologies photovoltaïques. L'augmentation de l'utilisation

de l'énergie solaire passe donc à court terme par la diminution des coûts de production énergétique. Deux approches permettraient d'atteindre cet objectif : l'augmentation de l'efficacité de conversion énergétique et la diminution des coûts de production des cellules solaires. Le présent projet de maîtrise porte sur une nouvelle technologie photovoltaïque qui permettrait, à sa maturité, de réduire les coûts de production des cellules photovoltaïques.

Une technologie en développement en ce moment pourrait permettre d'atteindre cet objectif : les cellules solaires organiques. En effet, la recherche dans ce domaine ne cesse de croître depuis les 15 dernières années [13]. Contrairement aux cellules traditionnelles fabriquées à base de matériaux inorganiques, tel que le silicium ou l'arséniure de gallium, ce type de cellule est fabriqué à partir de plastiques, plus spécifiquement, de semi-conducteurs organiques [10]. Ces matériaux sont moins dispendieux que la plupart des matériaux utilisés pour la fabrication de cellules solaires inorganiques [14, 15]. Cependant, très peu de dispositifs issus de cette technologie sont aujourd'hui produits commercialement pour des raisons de rentabilité. Effectivement, cette technologie, encore jeune, n'a pas encore atteint une efficacité de conversion énergétique suffisamment élevée pour rivaliser avec les dispositifs en matériaux inorganiques.

Des analyses ont montré que ces dispositifs devaient atteindre une efficacité de conversion supérieure à 15% pour être commercialement rentable [15, 16]. Entre les années 2010 et 2012, le record d'efficacité des cellules organiques est passé de 8% à 11% selon l'organisme américain *National Renewable Energy Laboratory (NREL)* [17]. Cependant, il y a eu peu de progrès durant les trois dernières années à ce niveau. En 2015, le record se situerait à 11,5%, correspondant à une augmentation de 0,5% en trois ans. Cela signifie que les méthodes de fabrication conventionnelles des cellules solaires organiques ont été optimisées au maximum. L'augmentation de l'efficacité de ces dispositifs passe donc par le développement de nouvelles méthodes de fabrication.

Dans cet ordre d'idée, l'objectif du projet est d'évaluer l'impact de l'implantation de nanostructures dans ce type de cellule solaire sur leurs performances photovoltaïques. L'hypothèse est que les nanostructures vont augmenter l'efficacité de conversion énergétique des cellules solaires. En effet, tel que présenté à la section 1.2, il serait théoriquement possible d'améliorer les performances de ces dispositifs en optimisant la morphologie entre leurs couches de matériaux [18–20]. Afin de mesurer l'impact de l'ajout des nanostructures, des cellules ayant deux types de morphologie d'interface ont été fabriquées : les cellules à interface plane et les cellules à interface nanostructurée. La fabrication a été effectuée avec deux semi-conducteurs organiques de référence : le P3HT et le PCBM [21]. Pour générer les nanostructures à l'interface entre les deux couches de matériau, la méthode de

lithographie par nanoimpression thermique (*NIL* en anglais) a été utilisée sur la couche de P3HT [22, 23]. Celle-ci sera décrite en détail à la section 1.3. Cette technique permet de nanostructurer rapidement une couche de matériau à partir d'un moule présentant le patron de nanostructures à reproduire. Ici, un moule nanoporeux en aluminium anodisé (*AAO* en anglais) a été utilisé [24]. Les performances photovoltaïques des cellules solaires fabriquées ont ensuite été mesurées à l'aide d'un simulateur solaire. Les cellules nanostructurées ont obtenu une efficacité moyenne de 0,12% comparativement à 0,06% pour les cellules planaires. Le facteur d'augmentation de l'efficacité a été évalué à $2,3 \pm 0,6$ entre les cellules nanostructurées et planaires, où 0,6 représente l'écart type (notation valide dans tout le document). Ce dernier a été calculé à partir des mesures de puissance électrique afin d'avoir plus de chiffres significatifs que les mesures d'efficacité. Les processus de fabrication des moules et des cellules solaires sont présentés aux chapitres 2 et 3 respectivement. Ensuite, les résultats et l'analyse sont présentés au chapitre 4. Finalement, la conclusion du projet est présentée au chapitre 5.

1.2 Fonctionnement des cellules solaires organiques

La clé du fonctionnement des cellules solaires organiques repose sur une jonction entre deux semi-conducteurs organiques. L'hétérojonction ainsi créée favorise le passage d'un courant électrique dans une seule direction, de la même manière qu'une diode. La différence avec cette composante électronique est que les paramètres des cellules solaires sont optimisés de manière à maximiser la conversion d'énergie solaire en énergie électrique. Dans le domaine des semi-conducteurs, on considère les hétérojonctions comme des jonctions entre des matériaux ayant des bandes interdites différentes [25]. Celles-ci sont délimitées par les bandes formées par les orbitales moléculaires HOMO (*highest occupied molecular orbital*) et LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), tel que présenté sur la figure 1.1. Le processus de conversion d'énergie solaire en énergie électrique dans une cellule photovoltaïque peut être décrit en cinq étapes : 1- l'absorption lumineuse, 2- la diffusion de la paire électron-trou, 3- la séparation des porteurs de charge à l'hétérojonction, 4- le transport des porteurs de charge vers les électrodes et 5- la collecte des porteurs de charge aux électrodes [10]. Chacune de ces étapes présente une certaine efficacité. L'efficacité de conversion énergétique de la cellule solaire (*PCE* en anglais) est équivalente à la multiplication de l'efficacité des cinq étapes, tel que présenté à l'équation 1.1:

$$PCE = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{TC} \cdot \eta_{CC}. \quad (1.1)$$

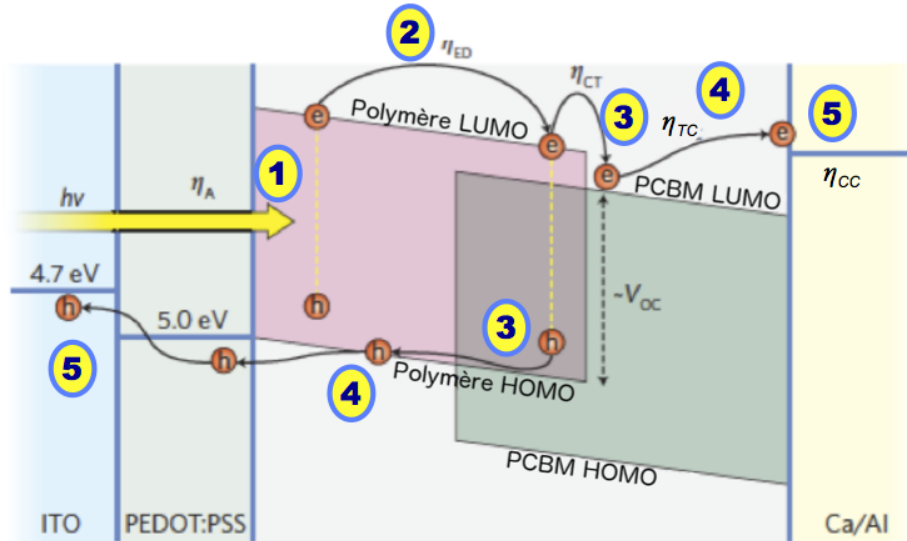


Figure 1.1: Diagramme de bandes d'une cellule solaire organique et processus de conversion d'énergie solaire en énergie électrique. (Source de l'image: [15])

La figure 1.1 montre le processus de conversion sur le diagramme de bandes d'énergie de l'hétérojonction entre un matériau organique donneur (le P3HT) et un matériau organique accepteur (le PCBM).

En bref, les cinq étapes se décrivent comme suit. Tout d'abord, une partie des photons provenant de la lumière incidente absorbée va exciter des électrons au-dessus du niveau LUMO des semi-conducteurs organiques. Il y a alors formation de paires électron-trou que l'on appelle excitons [10,26]. À cette étape, les charges électriques positives, soit les trous, et négatives, soit les électrons, sont encore liées et ne peuvent donc pas contribuer à générer un courant électrique. Les excitons vont ensuite évoluer dans le semi-conducteur selon certains mécanismes de transfert d'énergie intermoléculaire. Le transfert d'énergie par résonance de type Förster (longues distances) et le transfert d'énergie de Dexter (courtes distances) en sont des exemples. Les excitons doivent diffuser jusqu'à l'interface entre les deux semi-conducteurs organiques afin d'être dissociés en deux porteurs de charge. En effet, le potentiel interne généré à l'hétérojonction va permettre de délier le trou et l'électron s'il est plus élevé que le potentiel de liaison entre les deux charges. Les deux porteurs de charges doivent ensuite diffuser vers leurs électrodes respectives pour y être collectés. Il s'agit de l'anode pour les trous et de la cathode pour les électrons.

L'objectif de ce projet vise à améliorer l'efficacité de l'étape 2 de ce processus, soit la

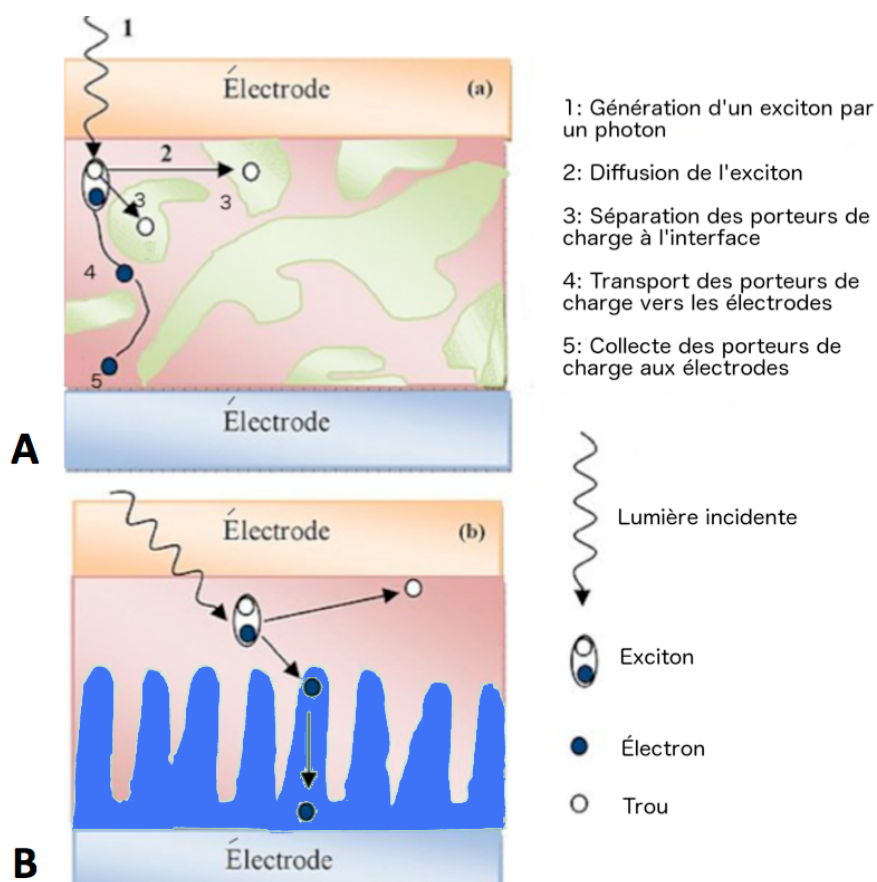


Figure 1.2: Processus de génération de courant sous illumination dans une cellule photovoltaïque organique. **A :** Morphologie d'interface «en volume». **B :** Morphologie d'interface nanostructurée. (Source de l'image: [29])

diffusion de l'exciton jusqu'à l'interface entre les deux semi-conducteurs organiques. Cette étape est particulièrement importante dans le cas des cellules solaires organiques, car ce type de matériau n'offre pas une aussi bonne mobilité des porteurs de charge que les matériaux inorganiques [15, 16]. Ceci est dû au fait que les molécules dans ces matériaux sont beaucoup plus distancées que dans les semi-conducteurs inorganiques. Les porteurs de charges se trouvent alors à être davantage localisés dans les matériaux organiques, ce qui rend leur mobilité plus faible. Étant donné que les excitons évoluent moins rapidement dans ce type de matériaux, les probabilités que des pertes soient subies par recombinaisons sont plus élevées. En effet, ces quasi-particules disposent d'une longueur de diffusion moyenne avant d'être recombinaisonnés (*AEDL* en anglais) [27, 28].

Afin d'améliorer l'efficacité de cette étape, une approche consiste à augmenter la surface de l'hétérojonction de manière à en faciliter l'accès aux excitons. Une méthode fréquemment utilisée à cette fin est la fabrication d'hétérojonction en volume (*bulk heterojunction* en anglais) [15, 30, 31]. Celle-ci consiste à déposer une solution à base des deux semi-conducteurs organiques de manière à obtenir la morphologie présentée à la figure 1.2-A. L'interface entre les deux matériaux est ainsi répartie dans tout le volume de la cellule solaire, ce qui diminue la distance moyenne à parcourir pour que les excitons l'atteignent. Il est par contre important de noter que ce type de morphologie n'est pas réalisable avec n'importe quelle combinaison de matériaux. Effectivement, les matériaux choisis doivent avoir la propriété de s'agréger afin d'augmenter la percolation de chaque couche de matériau [32]. Cette morphologie d'interface permet d'obtenir une efficacité globale des cellules solaires jusqu'à dix fois supérieure à celle obtenue avec une morphologie planaire [33, 34]. Cependant, les hétérojonctions en volume comportent certains désavantages. En effet, la morphologie obtenue dépend de nombreux paramètres lors du dépôt de la solution. Ceux-ci doivent donc être ajustés de manière à obtenir l'efficacité optimale des cellules solaires. La morphologie est donc difficilement contrôlable avec ce type d'hétérojonction [35]. Cela contribue à augmenter la variabilité des résultats, ce qui peut être problématique au niveau de l'industrialisation. Entre autres, la présence d'îlots de matériaux dans l'hétérojonction en volume va dégrader l'efficacité de l'étape de transport des porteurs de charge jusqu'aux électrodes [36]. Également, le chemin que doit emprunter les porteurs de charge jusqu'aux électrodes est souvent sinueux avec cette morphologie, ce qui augmente la distance à parcourir et, par le fait même, les pertes énergétiques.

La morphologie d'hétérojonction idéale serait théoriquement composée d'un entrelacement entre les deux couches de semi-conducteur organique [18–20], tel que présenté à la figure 1.2-B. Cette morphologie en nanostructures permet d'étendre l'interface de l'hétérojonction dans tout le volume des cellules solaires, tout comme les hétérojonctions en volume. Celle-ci permet en plus d'avoir un meilleur contrôle des dimensions des structures entre les deux couches de matériaux, ce qui permet une optimisation plus précise des performances. Également, l'absence d'îlots favorise la percolation des couches de matériau, et ainsi, le transport des porteurs de charge jusqu'aux électrodes. La morphologie en nanostructures pour les cellules solaires organiques permettrait donc théoriquement d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques que les hétérojonctions en volume [37].

Les deux semi-conducteurs organiques choisis pour étudier l'impact des nanostructures proposées sur les performances des cellules solaires sont le PCBM ([6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle) et le P3HT (poly(3-hexylthiophène)). Cette combinaison de ma-

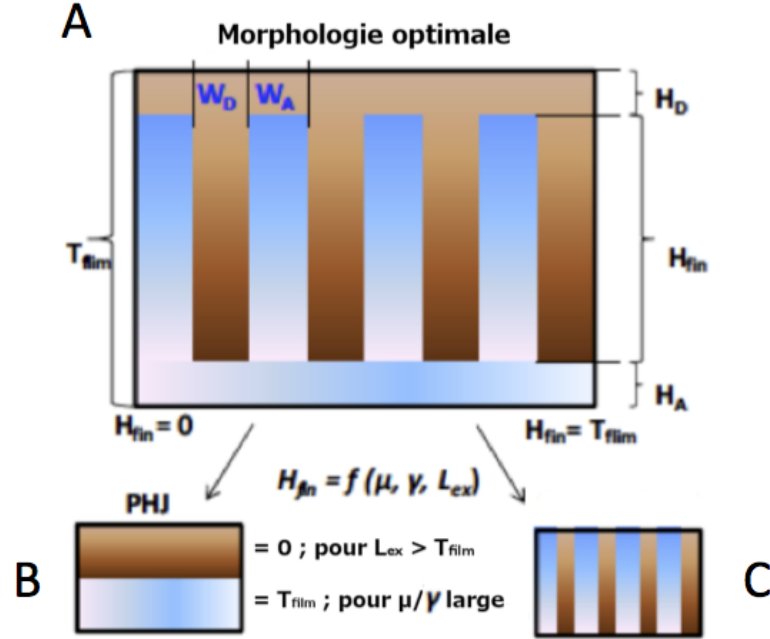


Figure 1.3: Morphologie optimale de l'hétérojonction d'une cellule solaire organique selon [19]. A : Morphologie d'interface nanostructurée optimale. B : Morphologie d'interface planaire. C : Morphologie d'interface nanostructurée non optimale.

tériaux est l'une des plus populaires dans le domaine des cellules solaires organiques [21]. L'étendue de la littérature disponible en fait donc une référence idéale pour mesurer l'impact de nouveaux traitements ou encore pour étudier les processus fondamentaux interagissant dans les cellules.

Dans le cadre de ce projet, une nanostructure sera imposée à la couche de P3HT à l'aide du procédé de nanoimpression [23]. La couche de PCBM sera ensuite déposée sur la couche de P3HT de manière à obtenir une interface nanostructurée. On considère que ces deux matériaux ont un AEDL d'environ 10 nm, une valeur typique dans les matériaux organiques [38]. Selon l'article [19], basant ses résultats sur des simulations numériques, les dimensions idéales des nanostructures entre les types de matériaux seraient de 15 nm de largeur. Aussi, on considère que la largeur des nanobâtonnets est la même pour les deux types de matériaux dans l'interface entrecroisée ($W_A = W_D$). La figure 1.3 présente la morphologie idéale selon cette référence. Également, l'épaisseur combinée des deux couches de matériaux doit être d'environ 100 nm. Il s'agirait de l'épaisseur optimale avec la combinaison P3HT/PCBM selon plusieurs travaux [21, 38, 39]. En effet, cette épaisseur est suffisante pour que la couche

Table 1.1: Efficacité des cellules nanostructurées et planaires P3HT/PCBM en fonction du diamètre des nanobâtonnets selon certaines références.

Référence	Diamètre des nanobâtonnets (nm)	Efficacité Planaires (%)	Efficacité Nanostructurées (%)
[41]	54	0,55	0,56
[42]	50	0,82	2,0
[42]	30	0,82	2,4
[43]	60	1,16	3,16

absorbe la majeure partie de l'énergie lumineuse [40].

Quelques équipes de recherche ont pu réaliser la fabrication de ce type de morphologie avec la combinaison de matériaux P3HT/PCBM. Les nanostructures fabriquées ont cependant des dimensions plus grandes que celles visées dans ce projet. La table 1.1 présente une comparaison de l'efficacité des cellules solaires pour les deux types de morphologie obtenus avec cette combinaison de matériau.

On remarque dans les données de la table 1.1 qu'une amélioration marginale de l'efficacité des cellules nanostructurées a été observée selon le premier article [41]. Cependant, le deuxième article [42] présente une efficacité 2,4 fois et 2,9 fois supérieure pour les cellules nanostructurées avec des nanobâtonnets de 50 nm et 30 nm de diamètre, respectivement. Également, une amélioration de 2,7 fois a été observée suite à l'ajout de nanostructures selon le troisième article [43]. Des expériences ont donc été effectuées dans ce projet pour tenter d'améliorer ces facteurs d'augmentation de l'efficacité des cellules nanostructurées par rapport aux cellules planaires avec la combinaison de matériaux P3HT/PCBM.

1.3 Théorie des nanoimpressions

La lithographie par nanoimpression thermique est une technique qui a été développée par le professeur Stephen Chou au milieu des années 90 [44]. Elle permet de générer, en un court laps de temps, des nanostructures de hautes résolutions sur une couche de matériau [22]. Le principe est de mettre un moule nanostructuré en contact avec un échantillon ayant une couche de polymère afin d'y reproduire le patron de nanostructures. Une pression doit

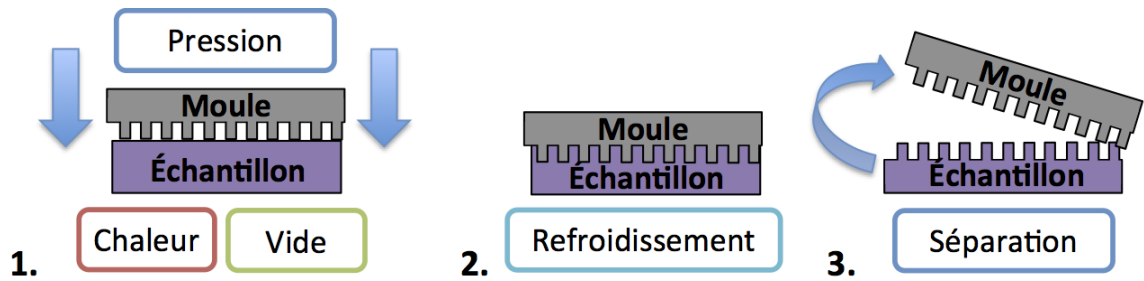


Figure 1.4: Étapes du processus de lithographie par nanoimpression thermique. 1: Mise en contact sous vide. 2: Refroidissement du matériau. 3: Séparation du moule et de l'échantillon.

y être appliquée afin que le patron du moule soit imprimé à la surface du matériau. Pour cette raison, on appelle ce processus la lithographie par nanoimpression, abrégé par *NIL* en anglais. D'autres méthodes peuvent être utilisées pour générer des nanostructures à la surface d'un matériau, tel que la lithographie par faisceau d'électrons [45], la lithographie par faisceau d'ions [46] ou encore la lithographie par microscope à force atomique [47]. Cependant, toutes ces techniques sont longues et coûteuses à exécuter, car les nanostructures doivent être sculptées une à la suite de l'autre. Avec la NIL, les nanostructures sont générées lors de la mise en contact du moule et de l'échantillon. La surface des deux éléments n'influence donc pas le temps requis pour la nanoimpression [37]. Cela fait en sorte que la NIL est beaucoup plus rapide à exécuter que les autres techniques de lithographie mentionnées pour des surfaces de l'ordre du cm^2 . La NIL a donc été choisie en raison de sa précision, sa rapidité d'exécution et son faible coût.

Le processus de fabrication de la nanoimpression thermique peut se décrire en trois étapes, tel qu'illustré à la figure 1.4 : la mise en contact, le refroidissement et la séparation du moule et de l'échantillon. Cette technique nécessite l'optimisation de plusieurs paramètres afin d'obtenir des nanoimpressions réussies. En effet, des conditions précises doivent être remplies pour que l'opération fonctionne. Les paramètres jouant un rôle clé sur le succès des nanoimpressions sont : la tension superficielle du moule et du matériau à nanoimprimer [48–51], la température de nanoimpression [52, 53], les dimensions des nanostructures du moule [54–56], le niveau de vide [56, 57], la pression appliquée [58] et la température de séparation moule-échantillon [59]. La phase d'optimisation de ces paramètres peut s'avérer fastidieuse, comme il sera discuté au chapitre 4.

Tout d'abord, pour obtenir une indication de la tension superficielle d'un matériau, on utilise la méthode de mesure des angles de contact. La loi de Young met en relation la

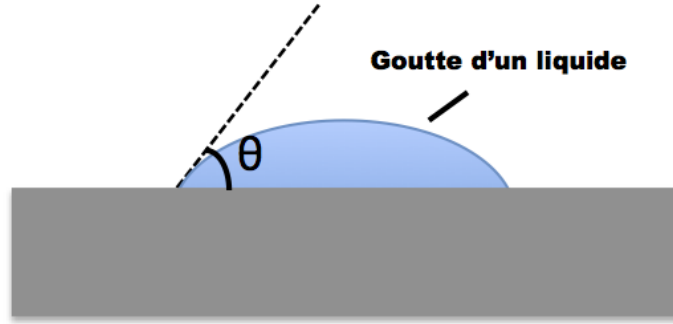


Figure 1.5: Schéma de l'angle de contact d'un liquide sur une surface

tension superficielle d'un matériau et l'angle de contact formé par une goutte de liquide. Celle-ci s'écrit

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (1.2)$$

où γ_{LV} est la tension superficielle liquide-vapeur, γ_{SL} est la tension superficielle solide-liquide, γ_{SV} est tension superficielle solide-vapeur et θ est l'angle formé par la goutte du liquide correspondant sur la surface du solide. La figure 1.5 montre le schéma d'une goutte déposée à la surface d'un matériau avec son angle de contact.

Cette relation ne permet cependant pas de prévoir avec précision l'adhérence qui sera observée entre un liquide et un solide, car la tension superficielle solide-liquide va varier avec chaque combinaison de matériaux. De manière générale, un liquide ayant une tension superficielle liquide-vapeur basse va avoir une bonne adhérence ou mouillabilité sur un solide ayant une tension superficielle solide-vapeur élevée [60]. Comme il sera expliqué au chapitre 4, la tension superficielle du moule doit être optimisée finement de manière à obtenir des nanoimpressions réussies. En effet, le moule doit être suffisamment antiadhésif pour pouvoir se séparer de l'échantillon sans l'endommager suite à la nanoimpression et suffisamment adhésif pour que le matériau s'infiltre dans les aspérités nanométriques de la surface du moule. Il y a donc un compromis au niveau de ce paramètre. Des méthodes de traitement de surface permettent de modifier la tension superficielle du moule de manière à optimiser ce paramètre pour obtenir des nanoimpressions réussies [48, 61].

Ensuite, la température doit être choisie de manière à ce que le matériau nanoimprimé soit ramolli afin de devenir déformable par le moule. Pour les polymères, on utilise généralement une température environ 50 °C au-dessus de leur point de transition vitreuse [23, 62]. Par contre, un phénomène de cristallisation avec le P3HT nuit aux nanoimpressions à cette température [63]. Certaines groupes ayant réussi à nanoimprimer ce polymère ont eu du

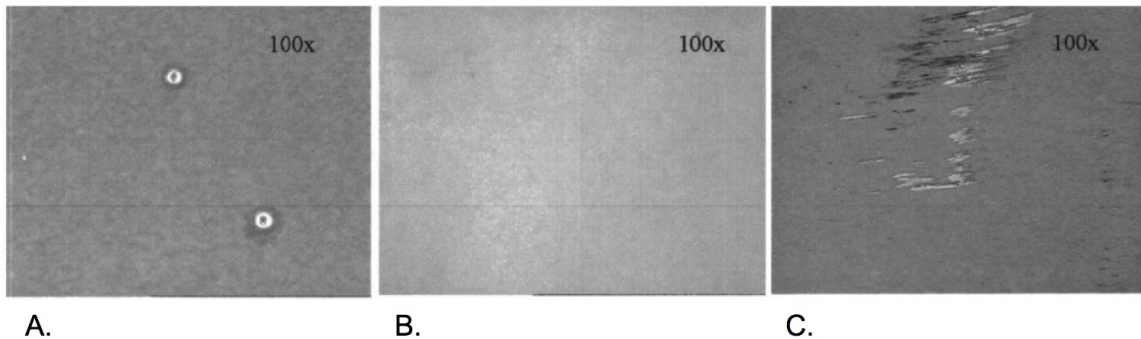


Figure 1.6: Défauts de fabrication communs avec le processus de nanoimpression d'un polymère. A: Présence de poussières. B: Mauvais contacts entre le moule et l'échantillon. C: Couche de polymère arrachée lors de la séparation moule-échantillon (Source de l'image: [53])

succès en montant la température au-dessus de son point de fusion [37]. Celui-ci se situerait à environ 178 °C [64]. Cependant, une température trop élevée peut dégrader certains matériaux utilisés dans la fabrication des cellules, par exemple le PEDOT:PSS (voir section 3.1) [65]. Il y a donc un compromis à faire au niveau de la température de nanoimpression du P3HT.

La pression appliquée sur le moule et l'échantillon durant la nanoimpression est également un paramètre très important pour le succès des nanoimpressions. En effet, celle-ci doit être suffisamment élevée pour que le matériau imprimé puisse s'infiltrer dans les nanostructures du moule. Plus les nanostructures sont étroites et profondes, plus une forte pression doit être appliquée pour le matériau puisse s'y infiltrer [56]. De plus, la tension superficielle du moule influence aussi la pression qui doit être appliquée. Certes, une adhérence faible entre le moule et le matériau à nanostructurer facilite la séparation des deux éléments. Cependant, cette faible adhérence va également diminuer les forces capillaires qui ont tendance à attirer le polymère dans les aspérités de la surface du moule [56, 66]. Pour compenser l'effet de cette faible adhérence, une pression plus forte doit ainsi être appliquée.

D'autre part, le niveau de vide permet d'accentuer l'effet des forces capillaires entre le polymère et les pores du moule [56, 67, 68]. En effet, l'élimination de l'air dans les pores du moule va faciliter l'entrée du polymère dans ceux-ci [69]. Dans le cas contraire, l'air dans les pores est comprimé lors de l'infiltration du polymère, ce qui va nuire à sa progression jusqu'au fond.

Bref, il existe une relation entre la pression appliquée, la tension superficielle du moule, la tension superficielle du matériau à nanostructurer ainsi que les dimensions des nanostruc-

tures du moule sur le succès des nanoimpressions. Ces paramètres devront donc tous être optimisés pour effectuer la nanoimpression du P3HT.

La figure 1.6 présente les défauts de fabrication les plus communs avec le processus de nanoimpression. Ces types de défauts ont effectivement été observés durant les nanoimpressions effectuées dans ce projet. L'optimisation des paramètres de nanoimpression a permis de diminuer les défauts causés par de mauvais contacts moule-échantillon et par la couche de polymère arrachée. Les résultats des nanoimpressions sont présentés à la section 4.1.2.

Chapitre 2

FABRICATION DES MOULES À NANOIMPRESSION

Le moule est l'élément clé du processus de nanoimpression [22]. Tel que discuté dans le chapitre précédent, la tension superficielle des moules et les dimensions des nanostructures à leur surface sont des paramètres déterminants sur la capacité du moule à embosser un polymère. Dans les sections suivantes, on verra que la rugosité du moule et sa capacité à se déformer vont également influencer le succès des nanoimpressions. Il est donc critique de sélectionner un type de moule en fonction du polymère à embosser et des dimensions des nanostructures à obtenir.

2.1 *Types de moules*

Plusieurs types de moules peuvent être utilisés pour faire de la lithographie par nanoimpression. Il se regroupent en deux grandes catégories : les moules rigides et les moules flexibles [70, 71]. Chaque catégorie comporte des avantages et inconvénients qui seront élaborés dans la présente section afin de sélectionner le meilleur type de moule pour les nanoimpressions voulues.

Les moules flexibles sont souvent fabriqués à partir d'un moule rigide, utilisé comme maître, afin de prolonger la durabilité de ce dernier [41, 70, 71]. Le moule flexible peut alors être utilisé pour faire des essais de nanoimpressions qui vont souvent créer des dommages sur le moule lors de la phase d'optimisation des paramètres d'impression (voir figure 1.4). Par contre, en utilisant un moule flexible, on ajoute une étape de nanoimpression supplémentaire, nécessitant également l'optimisation des paramètres d'impression. Ceci va mener à la perte de plusieurs moules rigides durant le processus. D'autre part, les matériaux utilisés pour la fabrication des moules flexibles ont généralement une tension superficielle faible, tel que le PDMS, le PMMA et le PTFE [22, 41, 72]. Ceci est une qualité importante pour le succès des nanoimpressions, tel que décrit dans la section 1.3. Les dimensions des nanostructures pouvant être obtenues sur les moules flexibles dépendent de la morphologie du moule rigide et de l'efficacité du processus de nanoimpression avec celui-ci.

Les moules rigides peuvent être fabriqués selon plusieurs processus de lithographie standard. Cependant, l'ordre de grandeur des dimensions de structure qui nous intéresse dans le cadre de ce projet restreint la quantité de méthodes pouvant être utilisées. La lithographie

à faisceau d'électron (*EBL* en anglais) et l'anodisation de métaux sont deux techniques fréquemment utilisées pour générer des structures ordonnées de l'ordre de 15 nm, tel que désiré dans le cadre de ce projet.

La EBL est une méthode de fabrication permettant d'exposer sélectivement une résine à la surface d'un matériau à l'aide du faisceau d'un microscope électronique à balayage. Elle permet de reproduire des patrons, conçus à l'aide d'un logiciel de dessin, avec une résolution pouvant aller sous 10 nm [73]. On peut donc créer pratiquement n'importe quelle forme très précisément avec ce type de lithographie. Cependant, cette technique a un désavantage au niveau du temps de traitement qui peut être très long dépendant du patron à graver [22, 37]. Cela est dû au fait que tous les points du patron doivent être générés de manière sérielle par le faisceau d'électron, ce qui rend la durée du processus dépendante des dimensions de la surface à graver.

L'anodisation de métaux permet de générer des moules avec un taux de génération de nanostructures par unité de surface beaucoup plus élevé que la EBL. Cependant, les dimensions des nanostructures obtenues sont moins précises qu'avec la EBL. Il s'agit d'un traitement affectant la surface d'un métal durant laquelle un réseau ordonné de nanostructures est généré [74]. Le traitement consiste à plonger le métal, préalablement poli, dans un mélange d'acide tout en appliquant une tension électrique sur celui-ci. Un réseau ordonné de nanostructures est alors réalisable en peu de temps indépendamment des dimensions de la surface à anodiser.

2.2 *Choix du moule*

Dans le cadre du projet, un moule était nécessaire afin de nanostructurer un polymère en nanobâtonnets à l'aide du processus de nanoimpression thermique. Dans l'optique de développement durable et de protection de l'environnement associés à l'objectif du projet, le choix du matériau utilisé pour le moule devait idéalement être abondant sur terre et facilement accessible. D'autre part, afin de faciliter l'utilisation du processus utilisé en industrie, il se devait de ne pas être trop coûteux ni trop long à fabriquer. Tel que discuté dans la section 1.3, la surface du polymère doit présenter des nanobâtonnets ayant 15 nm de diamètre et 100 nm de profondeur (figure 2.1). D'autre part, les contraintes liées à la fabrication des cellules solaires à la tournette (section 3) et à la caractérisation des cellules solaires (section 4) font en sorte qu'une surface d'au moins 2 cm² doit être nanoimprimée. Le choix du type de moule a donc été fait en considérant toutes les contraintes mentionnées ci-dessus.

Les moules flexibles, par exemple en PDMS, sont intéressants pour leurs propriétés

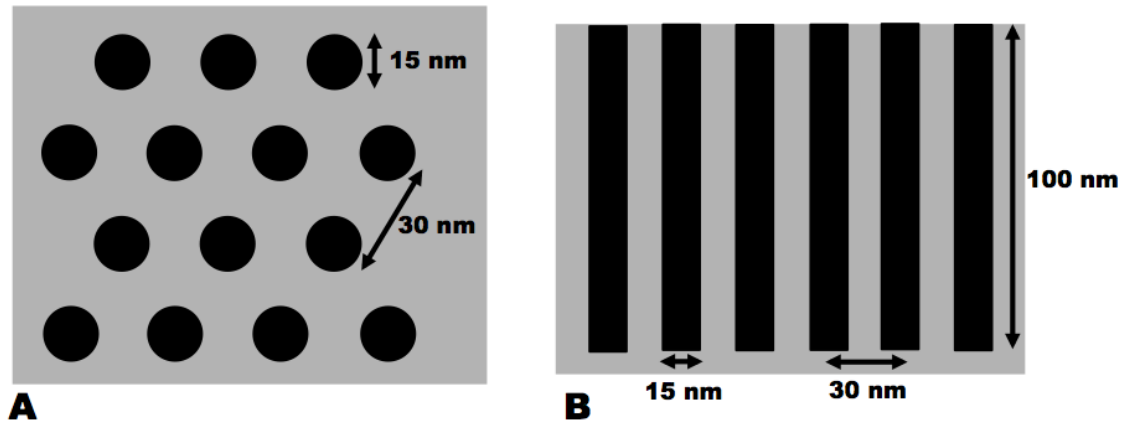


Figure 2.1: Dimensions idéales du moule à fabriquer pour la nanoimpression du polymère. A : Arrangement hexagonal des trous à la surface. B : Vue en coupe.

antiadhésives et leur capacité à se déformer pour uniformiser les contacts avec le polymère lors des nanoimpressions [71]. Cependant, le fait que cette technique nécessite une phase d'optimisation supplémentaire du processus de nanoimpression la rend utile uniquement quand de nombreuses nanoimpressions sont requises sur différents types de matériaux. Elle permet ainsi de prolonger la durée de vie du moule rigide utilisé comme maître. Étant donné qu'un seul polymère doit être nanoimprimé dans ce projet, l'utilisation de moules rigides simples permettra d'avoir des résultats plus rapidement, malgré que plusieurs moules risquent d'être perdus.

Les différents processus de fabrication de moules rigides ont donc été étudiés afin de déterminer lequel serait le plus approprié. La fabrication par EBL a été testée au *Laboratoire de Microfabrication (LMF)* afin d'évaluer le temps de traitement requis pour obtenir la structure désirée. Une gaufre de silicium fut utilisée pour fabriquer le moule rigide. Dans notre cas, la structure requise nécessite une densité de pores d'environ 300 millions de pores par mm^2 sur une grande surface (au moins 2 cm^2). Le processus de EBL est donc excessivement long. Effectivement, l'expérience effectuée sur une surface d'à peine 1 mm^2 a pris environ 10 minutes. Ce même traitement sur une surface de 2 cm^2 prendrait donc 200 fois plus de temps, ce qui revient à 33 heures. Étant donné la forte demande de l'équipement de EBL et les coûts élevés de fabrication, ceci rend ce type de traitement inutilisable dans le cadre de ce projet.

L'anodisation de métaux est le processus de fabrication de moule qui remplit le mieux les critères de sélection établis. L'exécution du processus prend généralement moins d'une

dizaine d’heures et est peu coûteux, car il ne nécessite pas d’équipements sophistiqués, contrairement au EBL. Cette technique permet de générer des nanostructures ordonnées sur plusieurs métaux avec ce procédé [74]. Il est également possible de créer différents types de structures en sélectionnant les paramètres de fabrication appropriés. En effet, on peut obtenir avec cette technique des nanopoints [75], des nanopores [24] ou même des nanotubes [76]. Un moule avec une surface couverte de nanopores (figure 2.1) permettrait d’obtenir par nanoimpression la morphologie en nanobâtonnets recherchée pour le P3HT. L’aluminium et le zinc peuvent obtenir ce type de nanostructure par le procédé d’anodisation. Étant donné que la production mondiale d’aluminium est près de trois fois celle du zinc [77, 78], celui-ci a été considéré pour la fabrication du moule par anodisation. D’autre part, la littérature concernant l’anodisation de l’aluminium est beaucoup plus détaillée que pour le zinc.

Le titane anodisé est également un matériau qui peut être intéressant pour les nanoimpressions, spécialement avec des cellules solaires. Bien qu’il ait tendance à former des nanotubes durant l’anodisation [76], moins propice aux nanoimpressions, il possède des avantages sur l’aluminium. Les nanotubes en TiO_2 , créés à partir de l’anodisation, sont à la fois transparents et conducteurs [79]. Il est donc possible d’utiliser ce matériau à la fois comme moule et comme électrode transparente. On obtiendrait ainsi une interface nanostructurée entre l’électrode et une des couches actives de la cellule solaire. Cependant, l’objectif du projet étant avant tout d’étudier l’effet d’une nanostructure à l’interface des couche de P3HT et PCBM (couches actives), l’aluminium est demeuré un meilleur choix.

2.3 Fabrication des moules en aluminium anodisé

2.3.1 Processus d’anodisation de l’aluminium

L’anodisation est une technique consistant à injecter un courant dans un métal immergé dans un électrolyte afin de modifier ses propriétés de surface. Cette technique est généralement utilisée dans l’industrie métallurgique afin d’augmenter la résistance des métaux à la corrosion en les recouvrant d’une couche d’oxyde protectrice [80]. En 1953, *Keller et al.* découvrirent qu’un réseau de pores ordonnés hexagonalement pouvait se former durant le processus d’anodisation de l’aluminium dans des conditions particulières [81]. Quarante ans plus tard, *Masuda et al.* publièrent une méthode d’anodisation permettant d’obtenir un réseau de pores hautement ordonnés à la surface de l’alumine [82]. On l’appelle la méthode d’anodisation en deux temps. Ce procédé permet de générer des pièces d’oxyde d’aluminium (*AAO* en anglais) présentant des nanopores sur toute leur surface.

Le processus d’anodisation en deux temps nécessite l’exécution de cinq étapes : le

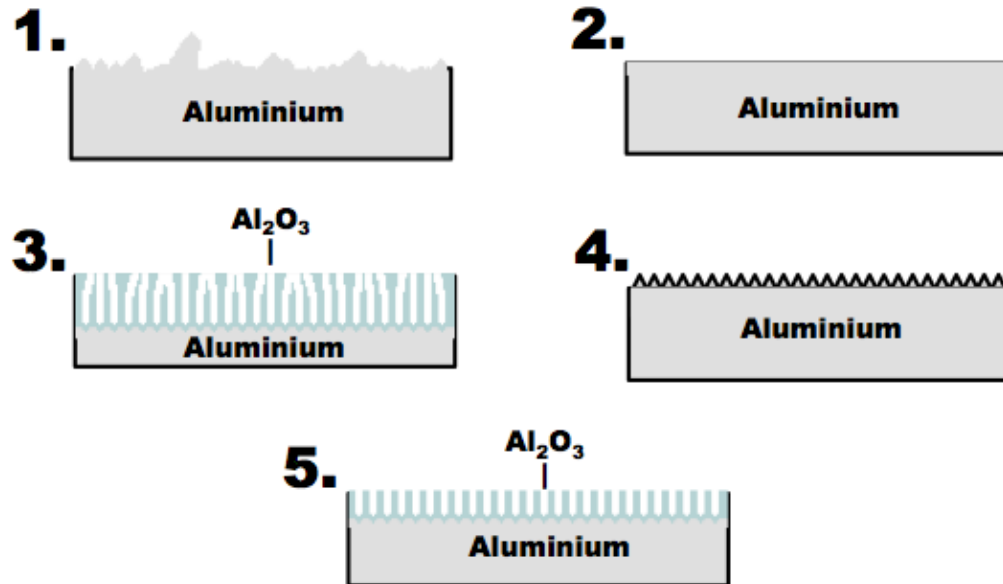


Figure 2.2: Schéma du processus d'anodisation selon la méthode de Madusa et al. 1 : Polissage d'aluminium pur. 2 : Électropolissage. 3 : Première anodisation. 4 : Gravure de l'alumine. 5 : Deuxième anodisation.

polissage, l'électropolissage, la première anodisation, la gravure de la couche d'oxyde et la deuxième anodisation (figure 2.2).

Les deux premières étapes consistent à préparer l'aluminium pour le processus d'anodisation en deux temps. Ceci va permettre d'améliorer l'alignement des nanopores en réseau hexagonal suite à l'anodisation en deux temps [83].

Tout d'abord, un polissage mécanique de pièces d'aluminium de haute pureté doit être réalisé afin d'aplanir leur surface. Ceci va réduire les déformations de grandes envergures de manière à uniformiser le traitement d'anodisation à venir. Un aluminium avec une pureté d'au moins 99,99% est recommandé afin de minimiser la quantité de défauts à sa surface. En effet, la forme et l'alignement des nanopores en réseau hexagonal sont dégradés par la présence d'impuretés [84].

Ensuite, on effectue le polissage électrochimique ou électropolissage de l'aluminium afin d'affiner d'avantage son polissage. Cette technique consiste à plonger un métal dans un mélange acide fortement concentré en y injectant un courant [85]. Les aspérités de surface sont ainsi gravées sélectivement sur le métal, car le champ électrique généré sur les pics est plus élevé que dans les creux. Ceci va contribuer à réduire d'avantage la rugosité de la

surface de l'aluminium. L'électropolissage s'attaquant principalement aux déformations de petites tailles, il convient mieux d'utiliser ce procédé comme dernière étape de polissage. Par ailleurs, certaines études affirment que l'étape d'électropolissage est essentielle pour qu'un réseau ordonné de nanopores soit formé suite à l'anodisation de l'aluminium [86].

Lorsque les étapes de polissage ont été complétées, on procède à la première anodisation de l'aluminium. Ce procédé, semblable à l'électropolissage, va permettre de faire croître une couche d'oxyde à la surface de l'aluminium tout en formant des pores dans celle-ci. Il suffit de plonger la pièce métallique dans un bain d'acide faiblement concentré en y appliquant un voltage, d'où l'expression «anodisation» . Le type d'acide utilisé, la concentration, le voltage appliqué et la température du liquide vont influencer la taille des pores ainsi que leur alignement à la surface du métal. Une revue complète des mécanismes entourant la formation des pores est effectuée dans [24]. Selon cette référence, le diamètre des pores serait proportionnel au voltage appliqué. À la suite de ce traitement, les pores sont toutefois fortement désordonnés à la surface du matériau. En effet, le réarrangement hexagonal des percées s'effectue au fur et à mesure que les pores progressent en profondeur jusqu'à l'atteinte d'un point d'équilibre [82]. À la fin de la première anodisation, les pores se trouvent donc à être désordonnés à la surface de la couche d'alumine et ordonnés en réseau hexagonal au fond des pores (figure 2.2-3).

L'étape suivante du procédé consiste à éliminer complètement la couche d'alumine nanoporeuse formée durant la première anodisation. À cette fin, une gravure chimique sélective de la couche d'alumine est effectuée à l'aide d'une solution d'acide [11, 82, 87]. On obtient ainsi une surface d'aluminium pur avec un patron de cavités hémisphériques hautement ordonnées en surface. Ce patron est le résultat de l'élimination de la barrière d'alumine présente au fond des pores suite à l'anodisation (figure 2.3).

Ensuite, une deuxième anodisation est effectuée afin d'amorcer la percée des pores à partir des cavités ordonnées en surface [24]. Le temps du traitement va alors déterminer la profondeur des pores dans la couche d'alumine. Il est important de noter que cette deuxième anodisation doit être effectuée dans les mêmes conditions que la première afin de conserver les dimensions des pores. On obtient donc, avec ce procédé, une pièce d'aluminium couverte d'une couche d'alumine nanoporeuse hautement ordonnée à sa surface.

À la suite du processus d'anodisation en deux temps, il est possible d'agrandir les pores en faisant tremper l'échantillon en aluminium dans une solution d'acide phosphorique durant un certain temps [88, 89]. Cet acide grave lentement l'alumine de manière uniforme, ce qui permet de faire un dernier ajustement du diamètre des pores.

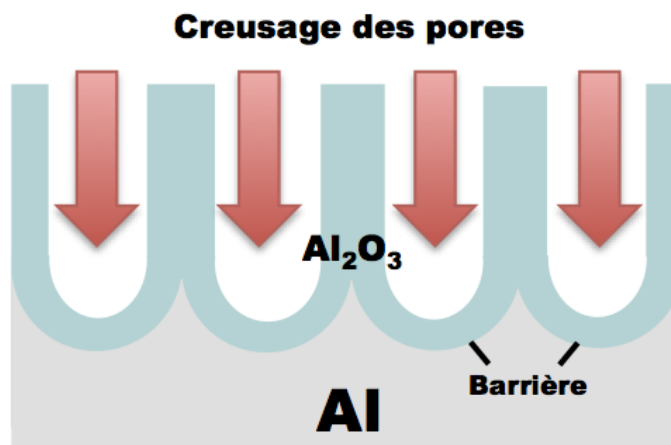


Figure 2.3: Schéma du creusage des pores dans l'aluminium durant l'anodisation.

2.3.2 Méthodologie expérimentale de l'anodisation

Le montage et le procédé utilisé pour l'anodisation de l'aluminium ont été développés par Louis-Philippe Carignan [90] et Jonathan Bellemare [91], deux étudiants en génie physique du professeur David Ménard à l'École Polytechnique de Montréal. La présente section décrit les différentes étapes expérimentales utilisées pour anodiser l'aluminium basées sur leurs travaux : le polissage, l'anodisation et l'agrandissement des pores.

2.3.2.1 Polissage de l'aluminium

Trois méthodes distinctes ont été utilisées pour polir l'aluminium. Pour commencer, la méthode standard développée par Carignan et Bellemare a été utilisée [90, 91]. Celle-ci consiste en un aplanissement mécanique des échantillons avec du papier sablé suivi d'un électropolissage. Ce traitement a été appliqué sur des feuilles d'aluminium de 0,1 mm d'épaisseur avec une pureté de 99,998% provenant de la compagnie *Alfa Aesar*. Ensuite, un deuxième procédé combinant un polissage mécanique et un électropolissage a été testé sur de l'aluminium de 1,5 mm d'épaisseur, plus rigide. Finalement, une troisième méthode de polissage a été développée afin d'obtenir un fini miroir de l'aluminium de 1,5 mm en procédant uniquement par polissage mécanique. En effet, les deux premières méthodes utilisant l'électropolissage ne permettent pas d'obtenir un fini parfaitement miroir.

Polissage mécanique

Les trois méthodes élaborées pour polir les bandes d'aluminium sont présentées dans la table 2.1. Avant l'électropolissage des échantillons, leur surface doit préalablement être aplanie au papier sablé. En effet, l'électropolissage permet de graver les aspérités de petite taille [85]. Il est donc inutile d'électropolir un échantillon non aplani préalablement, car l'ondulation est alors trop élevée pour que ce traitement puisse contribuer à la réduire. Pour les méthodes de polissage A et B, présentées à la table 2.1, des bandes d'aluminium de 2 cm par 10 cm sont sablées successivement avec du papier sablé de taille P800, P1200 et P2000, selon la norme européenne *FEPA* [92].

Table 2.1: Méthodes de polissage des bandes d'aluminium.

Procédé de polissage	Sablage	Polissage
Méthode A	Manuellement : P800 ; P1200 ; P2000	Électropolissage: 75 °C ; 0,1 A/cm ²
Méthode B	Manuellement : P800 ; P1200 ; P2000	Suspension d'alumine: 15 µm ; 6 µm ; 1 µm Électropolissage: 110 °C ; 0,15 A/cm ²
Méthode C	Table rotative: P500 ; P800 ; P1200 ; P4000	Suspension d'alumine : 6 µm Suspension SiO ₂ : 0,04 µm

Pour la méthode B, trois autres étapes de polissage mécaniques sont appliquées. Ce procédé a été testé afin d'évaluer si une structure de moule plus rigide et plus plane favoriserait la nanoimpression du polymère. Le polissage des bandes d'aluminium de 1,5 mm a été effectué avec des particules d'alumine en suspension dissoutes dans l'eau. La polisseuse à table rotative située au *Laboratoire René-J.-A.-Lévesque* a été utilisée avec un tapis à poils longs de la compagnie *Anamet*. Les bandes ont été polies avec des particules de taille 15 microns, 5 microns et 1 micron successivement avec une faible vitesse de rotation (100 rpm) durant approximativement une heure. Les échantillons ont été polis en appliquant une pression manuelle sur la table rotative et en aspergeant régulièrement le tapis en rotation du mélange de particules. Le polissage manuel de l'aluminium pur est effectivement une

tâche fastidieuse.

En premier lieu, la forte tendance de l'aluminium à s'oxyder en surface peut générer des variations de tension superficielle lors du polissage. Cela peut engendrer des irrégularités à la surface qui apparaissent sous la forme d'un film blanchâtre. Celles-ci doivent être éliminées avant de poursuivre l'étape suivante du polissage. Une solution face à ce problème est de s'assurer que le tapis demeure en tout temps humecté du liquide de particules en suspension afin de s'assurer que le frottement soit le plus uniforme possible.

En deuxième lieu, l'aluminium étant un métal mou, il est facile d'appliquer une pression non uniforme sur l'échantillon et de le polir avec un angle par rapport l'axe vertical. La pression appliquée doit donc être faible afin de conserver la planéité des bandes d'aluminium et éviter les déformations profondes.

Suite au sablage, les bandes d'aluminium sont lavées au savon liquide afin d'éliminer les résidus du sablage puis rincées à l'acétone et à l'isopropanol pour éliminer toute graisse de la surface. La dernière étape de nettoyage consiste à faire tremper les bandes d'aluminium dans un bain de NaOH (40 g/L) durant 3 minutes. Ceci va graver la couche d'alumine à leur surface et éliminer les impuretés. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau DI (désionisée) et séchés avant de procéder à l'électropolissage.

Les bandes d'aluminium fabriquées avec la méthode de polissage B avaient un meilleur fini que les bandes polies avec la méthode A. Cependant, la présence de traces à leur surface indiquent qu'un meilleur fini pourrait être obtenu.

La méthode de polissage C a été développée afin d'obtenir un meilleur fini qu'avec la méthode B sur les bandes de 1,5 mm d'épaisseur. Uniquement un polissage mécanique est effectué dans ce cas-ci. Un des objectifs de ce choix était de valider la nécessité de la phase d'électropolissage pour obtenir des nanopores à la suite de l'anodisation. Également, les résultats présentés à la section 2.4.2 ont démontré que l'électropolissage peut augmenter l'ondulation sur l'aluminium. Le polissage mécanique permet un meilleur contrôle de la rugosité des surfaces bien qu'il demande plus de temps que l'électropolissage.

La méthode de polissage C est basée sur les recommandations de la compagnie *Stuers* pour le polissage d'aluminium pur [93]. Celle-ci a été exécutée à l'aide de la polisseuse à table rotative du *Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie des Surfaces*, situé à l'*École Polytechnique de Montréal*. Cet appareil permet un meilleur contrôle de la vitesse de rotation et de l'uniformité du frottement que celle disponible au *Laboratoire René-J.-A.-Lévesque*. L'échantillon a tout d'abord été aplani avec un disque de papier sablé de taille P500 sur la table rotative. Ensuite, trois autres étapes de sablage sont effectuées avec du papier sablé de taille P800, P1200 et P4000. Finalement, des particules d'alumine

en suspension de 6 μm et de silice colloïdale de 0,04 μm de *Struers* sont utilisées avec le tapis OP-Chem pour les dernières étapes de polissage.

Chacune des étapes n'a duré que quelques minutes, à l'exception de la dernière avec les particules de silice colloïdale qui dura quelques heures. Cette dernière étape a été plus longue que ce qu'indique *Struers*. En effet, selon leur recommandation, on aurait dû effectuer l'étape précédente avec des particules de 3 μm (non disponibles au laboratoire) au lieu de 6 μm . Cela prend donc beaucoup plus de temps pour polir un échantillon en passant d'une taille de 6 μm à 0,04 μm que de 3 μm à 0,04 μm . Le fini obtenu avec la méthode C a une apparence beaucoup plus miroir qu'avec la méthode B. Les mesures de rugosité obtenues avec chacune des trois méthodes de polissage seront présentées à la section 2.4.2.

Électropolissage

L'étape d'électropolissage est la plus dangereuse du processus d'anodisation de l'aluminium, car l'acide utilisé est suffisamment fort pour générer des brûlures au contact de la peau. Pour cette raison, il est essentiel qu'elle soit exécutée sous une hotte avec des gants résistants aux acides. Le mélange utilisé pour électropoler l'aluminium est composé de 40% d'acide sulfurique (H_2SO_4), de 40% d'acide phosphorique (H_3PO_4) et de 20% d'eau DI. Ce mélange acide fortement concentré doit être manipulé avec grande précaution. Afin d'obtenir un fini plus miroir, le bain d'acide doit être maintenu à température la plus élevée possible durant le traitement. Il faut toutefois éviter à tout prix de s'approcher du point d'ébullition du mélange, ce qui en augmenterait considérablement la dangerosité. La température d'ébullition du mélange utilisé se situerait à environ 200 °C. Durant l'expérience, le bain a pu être monté jusqu'à 110 °C sans problème. Lorsque la température du bain d'acide est stable, les bandes d'aluminium y sont immergées à l'aide du support de la figure 2.4. Celui-ci a été fabriqué à partir d'une grille de bouche d'aération isolée électriquement avec du ruban adhésif. Une tige d'acier inoxydable a été utilisée comme contre électrode. Les bandes d'aluminium sont court-circuitées entre elles à l'aide de pinces crocodiles puis branchées à l'anode de la source d'alimentation. La tige d'acier est reliée à la cathode de cette même source.

La source utilisée est du modèle TDK-Lambda Genesys. Celle-ci peut agir en tant que source de tension ou en tant que source de courant. Les deux modes d'opération, ainsi que le voltage et le courant utilisés, peuvent être contrôlés à l'aide d'un programme développé en Labview. Pour l'électropolissage, la source doit être utilisée en tant que source à courant constant. Deux paramètres permettent d'affiner l'électropolissage : la densité de courant et la température du mélange acide. Deux combinaisons différentes de paramètres ont été

testées avec ce montage. Tout d’abord, les feuilles d’aluminium de 0,1 mm d’épaisseur ont été électropolies à 75 °C avec une densité de courant de 0,1 A/cm². D’autre part, les feuilles de 1,5 mm d’épaisseur, polies mécaniquement selon la méthode de polissage B (table 2.1), ont été électropolies dans le bain d’acide à 110 °C avec 0,15 A/cm².

2.3.2.2 Anodisation en deux temps

Le montage utilisé pour l’anodisation de l’aluminium est présenté à la figure 2.4. Celui-ci est semblable au montage utilisé pour le procédé d’électropolissage, sauf que la solution acide doit être refroidie au lieu d’être chauffée. Également, l’acide utilisé est beaucoup moins concentré lors de l’anodisation, ce qui rend cette partie du traitement moins dangereuse. Rappelons qu’il faut idéalement obtenir des dimensions de pores de 15 nm de diamètre et de 100 nm de profondeur pour le moule. Des pores de cette dimension peuvent être obtenus en utilisant une solution d’acide sulfurique selon [24, 42, 87]. Un mélange d’acide sulfurique concentré à 1,7% wt a donc été préparé pour le traitement. Selon la littérature, une température de 1 °C permet une meilleure organisation des pores [94]. Un bain refroidisseur a donc été nécessaire afin de maintenir la température de l’acide à 1 °C. Il a été observé que des variations dans la température peuvent nuire à l’ordonnement des pores [90]. Il est donc crucial que le bain utilisé exerce un contrôle dynamique de la température de la solution acide. Le bain refroidisseur utilisé avec le montage de la figure 2.4 est le modèle RK20 de la compagnie *Lauda-Brinkmann*.

Un avantage de ce montage est sa capacité à anodiser plusieurs bandes d’aluminium en même temps. Il suffit d’alterner entre cathode et anode sur chaque emplacement du support de manière à ce que chaque bande à anodiser soit vis-à-vis une cathode. Toutes les cathodes et anodes doivent être court-circuitées entre elles à l’aide de pinces crocodile puis reliées à la source. D’autre part, un thermocouple a été utilisé afin de mesurer la température au centre du bécher d’acide. Aussi, un agitateur électrique a été positionné au centre du bécher afin d’uniformiser la température de l’acide. Le capteur de température du bain refroidisseur est situé dans le liquide à l’extérieur du bécher d’acide. Ce liquide, à base d’eau et d’antigel, est utilisé pour refroidir le bécher d’acide. L’équipement contrôle la température du bain à partir de la mesure du capteur. L’écart entre la température du liquide refroidisseur et du mélange acide n’est donc pas négligeable. En effet, un écart moyen de 1,4 °C a été observé entre les deux liquides. La température cible du bain refroidisseur doit donc être configurée afin d’obtenir 1 °C dans le bain acide. Cela revient donc à -0,4 °C comme température cible. Une fois la température du bain stabilisée, le support, sur lequel les bandes d’aluminium sont fixées, peut être installé tel qu’illustré sur la figure 2.4. Le processus d’anodisation en

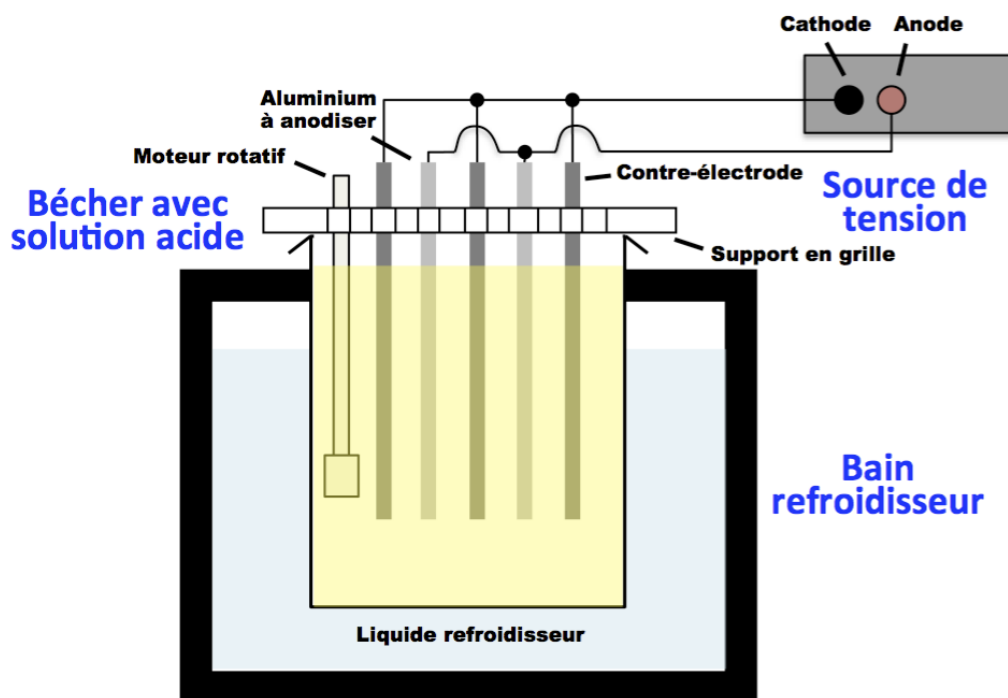


Figure 2.4: Schéma du montage d'anodisation utilisé.

deux temps peut ensuite débiter.

Lors du procédé d'anodisation, la source d'alimentation doit être utilisée avec un voltage fixe contrairement au processus d'électropolissage. Tel que discuté dans la section précédente, le diamètre des nanopores résultant de l'anodisation peut être contrôlé par le voltage appliqué durant l'anodisation. Des bandes d'aluminium anodisé ont donc été fabriquées à 20 V, 25 V et 30 V afin d'identifier quel voltage permet d'obtenir des diamètres de pores le plus près du 15 nm recherché. Tel qu'indiqué précédemment, la première anodisation permet d'ordonner les pores en profondeur avec le temps de traitement [82]. Les bandes d'aluminium ont été anodisées durant quatre heures afin d'atteindre le point d'équilibre de l'organisation des pores en profondeur [90].

La couche d'alumine formée à la suite de la première anodisation est parsemée de nanopores désordonnés en surface, mais ordonnés au fond de pores. Une gravure de la couche d'alumine doit donc être effectuée afin de conserver uniquement les cavités hémisphériques résiduelles dans l'aluminium sous la couche d'alumine (figure 2.2, étape 3). Pour ce faire, une solution d'acide phosphochromique est utilisée. Celle-ci est constituée de 25 mL d'acide phosphorique 85% et de 25 g de CrO_3 dissout dans 975 mL d'eau. Les feuilles

d'aluminium anodisées doivent être immergées dans la solution durant un certain temps afin que la couche puisse être entièrement gravée [24]. Aussi, la température de l'acide peut être augmentée afin d'accélérer le processus. Il faut considérer qu'une couche d'alumine plus épaisse (pour une anodisation plus longue) prendrait plus de temps à graver. Avec les échantillons anodisés durant quatre heures dans l'acide sulfurique, une gravure de 1 heure 30 minutes à 75 °C dans le mélange d'acide phosphochromique est suffisante pour éliminer complètement la couche d'alumine.

La deuxième anodisation doit être effectuée dans les mêmes conditions que la première (voltage, température et acide). De cette façon, les pores amorceront leur percée à partir du point d'équilibre atteint lors de la première anodisation. Le temps d'anodisation est un paramètre important durant cette étape, car il va déterminer la profondeur des pores de la pièce finale. Afin de calibrer le procédé pour obtenir une profondeur de 100 nm, les feuilles d'aluminium ont été anodisées pour des durées allant de 30 secondes à 3 minutes.

À la fin du procédé d'anodisation en deux étapes, on obtient des feuilles d'aluminium avec un réseau de pores hautement ordonnés sur la couche d'alumine en surface (voir section 2.4.1).

2.3.2.3 Agrandissement des pores

Il est possible d'agrandir les pores après avoir terminé le processus d'anodisation à l'aide d'une autre solution acide [89]. Le processus d'anodisation à lui seul ne permet pas de varier le diamètre des pores sur une grande plage (voir section 2.4.1). Afin d'obtenir une gamme plus étendue de diamètre de pores pour les essais de nanoimpression, une solution d'acide phosphorique 5% wt a été utilisée pour élargir les pores des moules en alumine nanoporeuse. Les bandes d'aluminium sont immergées dans la solution à température pièce (22 °C) pour une durée allant de 5 minutes à 40 minutes. Plus l'aluminium demeure longtemps dans la solution acide, plus les pores s'élargissent.

2.3.3 Traitement de surface

Les moules produits avec le procédé d'anodisation de l'aluminium ont une surface et des pores entièrement en alumine (Al_2O_3). Ce matériau a une tension superficielle qui serait au-dessus de 1000 mN/m [95]. Tel que décrit dans la section 1.3, selon l'équation de Young (équation 1.2) les produits avec une faible tension superficielle adhèrent généralement bien aux matériaux ayant une tension superficielle élevée. Or, le polymère sur lequel la nanoimpression est prévue, le P3HT, a une tension superficielle de 21 mN/m [96], ce qui est beaucoup plus faible que l'alumine. Pour le succès de la nanoimpression, il faut éviter que

le moule adhère au polymère. Dans le cas contraire, les nanobâtonnets en polymère formés à l'intérieur des pores s'arracheraient lors de la séparation du moule et du polymère [58]. Pour éviter que cela se produise, on procède au traitement des moules en oxyde d'aluminium avec des produits ayant une basse tension superficielle, dits hydrophobes [97].

Deux produits antiadhésifs furent testés : le PDMS (polydiméthylsiloxane), une huile de silane utilisée entre autre en alimentation [61], et le FDTS (perfluorodécyltrichlorosilane), un produit dispendieux spécialisé pour les nanoimpressions [98]. Le PDMS utilisé a été acheté de la compagnie *Gelest* (DMS-22) tandis que le FDTS a été acheté de la compagnie *Alfa Aesar*.

Préalablement au traitement des moules avec ces produits, une étape d'activation de leur surface au plasma est nécessaire. Celle-ci consiste à exposer les moules à un plasma d'oxygène durant quelques minutes [50, 61, 99]. Ce traitement va permettre d'augmenter la réactivité de la surface d'oxyde à la silanisation. De cette façon, les liens entre l'agent antiadhésif et la surface seront renforcés. Une couche antiadhésive résistante aux solvants et à plusieurs nanoimpressions sera donc formée à la surface du moule et dans ses pores [50]. Pour ce faire, les moules en alumine nanoporeuse sont tout d'abord nettoyés par sonification 5 minutes dans l'éthanol, acétone, isopropanol et eau désionisée successivement. Ensuite, ils sont placés dans une machine à gravure ionique réactive (*RIE* en anglais) générant un plasma avec un débit d'oxygène de 10 sccm (centimètres cubes par minute) et une puissance de 50 W pour une durée de 20 minutes [97]. À la suite de cette opération, il est important de procéder au traitement avec l'agent antiadhésif le plus rapidement possible pour éviter que des impuretés ne se déposent à la surface du moule.

Le traitement au PDMS consiste à chauffer le produit huileux à 150 °C et à y immerger les moules à traiter [42]. Les moules y ont été traités pour des durées variant de 6 heures à 48 heures pour évaluer l'impact du temps de traitement sur la tension superficielle et sur le résultat des nanoimpressions. À la suite du traitement, l'excédent de PDMS n'ayant pas réagi avec la surface de l'alumine nanoporeuse doit être éliminé à l'aide de solvants. Les moules sont successivement sonifiés dans du toluène, acétone, éthanol et eau DI durant 5 minutes à cette fin. La portion du PDMS ayant réagi avec l'oxyde est plus difficile à déloger. Certains articles ont même relaté qu'après une heure de sonification dans ces solvants, la couche de PDMS à la surface de l'échantillon est demeurée intacte [50]. Il n'y a donc pas de risque de réduire l'épaisseur de cette couche durant la sonification. Les moules sont ensuite séchés 30 minutes sous vide afin d'évaporer les traces de solvants résiduelles.

Le traitement au FDTS a été effectué par évaporation thermique plutôt qu'un traitement en solution comme avec le PDMS. En effet, certains ont observé qu'un traitement par

évaporation thermique était plus efficace pour traiter les moules disposant de structures nanométriques [48]. Le traitement par évaporation thermique consiste à chauffer le produit à évaporer sous vide afin qu'il se dépose uniformément sur une surface donnée. Pour ce faire, les moules en aluminium, préalablement activés au plasma d'oxygène, sont placés dans une boîte de Petri avec 30 μL de FDTS [99]. La boîte est ensuite maintenue à 80 °C sous vide (100 mbars) durant 20 minutes. À la fin du procédé, la goutte de FDTS était complètement évaporée. Aucun rinçage n'est requis avec cette méthode, ce qui économise du temps et diminue le risque que des contaminants ne se loge sur la surface des moules ou dans les pores.

2.4 *Caractérisation des moules*

Les moules fabriqués avec les méthodes décrites dans la section précédente ont été caractérisés afin de déterminer la combinaison de paramètres permettant d'obtenir la configuration de pores désirée. Tout d'abord, des images obtenues au MEB et à l'AFM ont permis d'évaluer la morphologie des moules. Ensuite, un profilomètre a été utilisé pour mesurer la rugosité et l'ondulation des moules. Finalement, des mesures au goniomètre ont été effectuées pour quantifier l'effet du traitement de surface avec les agents antiadhésifs.

2.4.1 *Morphologie de surface*

La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie par force atomique (AFM en anglais) sont deux techniques d'imagerie permettant de voir des structures avec des dimensions pouvant aller jusqu'au nanomètre. Les microscopes électroniques à balayage permettent d'obtenir une image en bombardant l'échantillon avec des électrons accélérés par un voltage donné. Le retour d'électron est alors mesuré avec les capteurs du microscope, ce qui permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon observé. Les microscopes à force atomique fonctionnent à l'aide d'une pointe microscopique permettant de mesurer la force d'interaction avec les atomes de la surface observée. Cette pointe va ainsi balayer la surface de l'échantillon, ce qui permet de calculer sa topographie à l'aide d'un logiciel. Cet appareil génère donc une image de la surface qui évolue au fur et à mesure que le balayage est effectué. Les contraintes liées à la microscopie par force atomique sont, en général, plus grandes que celles sur le MEB, car l'état de la surface peut fortement affecter la qualité des résultats. Par exemple, si la surface est recouverte d'une substance visqueuse, comme le PDMS, la pointe peut se salir rapidement ce qui dégrade la qualité des résultats. L'AFM permet cependant d'avoir plus d'information sur la surface que la MEB. On peut par

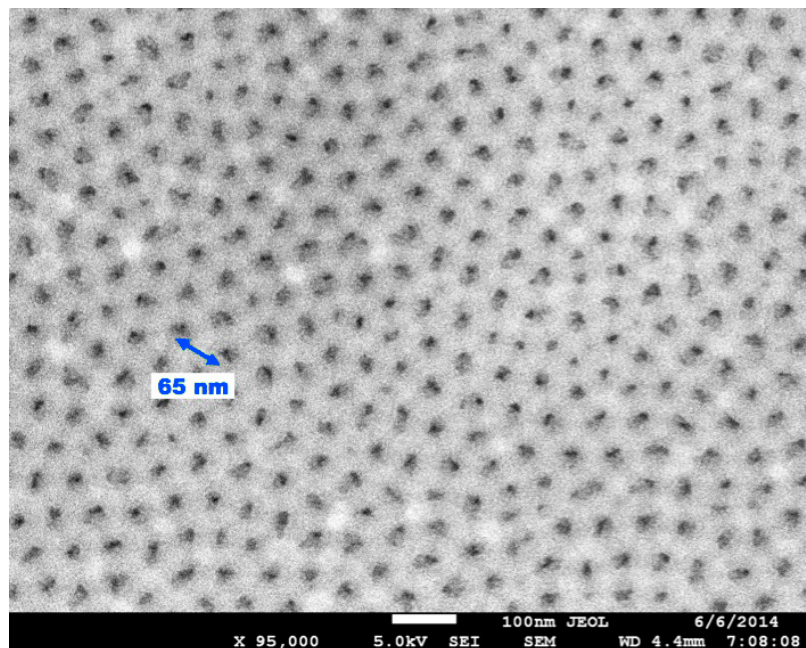


Figure 2.5: Surface d'un moule en aluminium anodisé à 25 V.

exemple différencier les différentes phases de matériaux présentes à la surface et obtenir des mesures de rugosité. La caractérisation morphologique des moules en aluminium anodisé a été effectuée avec ces deux méthodes.

Les mesures au MEB ont été prises à l'aide du microscope Hitachi S-4700 FE-SEM du *GCM* et du microscope JEOL JSM7600F du *CM²* situés à l'*École Polytechnique de Montréal*. La faible taille des nanostructures sur les moules rend leur observation difficile même avec cet appareil de haute précision. De plus, la surface non conductrice en alumine des échantillons à observer complique cette tâche, dû aux phénomènes d'accumulation de charges. Afin d'atténuer ce phénomène, il est possible d'évaporer une couche d'or de quelques nanomètres sur l'échantillon pour d'obtenir des images plus précises. Néanmoins, avec les paramètres d'observation adéquats sur les microscopes, il a été possible d'observer la morphologie des membranes nanoporeuses sans couche d'or. Les nanopores ont pu être observés à 5 kV avec une distance de 4,5 mm entre la colonne du microscope et les échantillons. Une image obtenue avec le microscope du *CM²* est présentée à la figure 2.5. L'analyse des images obtenues a été faite avec le logiciel Image J. La moyenne et la variance du diamètre des pores et de la distance inter-pore ont ainsi pu être calculées pour tous les moules fabriqués.

Pour mesurer la profondeur des pores, des images de coupes transversales ont été prises

Table 2.2: Profondeur des pores des membranes nanoporeuses d'alumine en fonction du temps d'anodisation à $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Temps d'anodisation	Profondeur des pores (nm)
40 secondes	Aucun pore visible
2 minutes	95
3 minutes	130

au MEB. Ces images n'ont pas pu être obtenues avec les techniques de coupe à la pointe de diamant ou à la scie diamantée. Celles-ci détruisent complètement les nanostructures, vu la faible profondeur des pores, rendant l'observation transversale impossible. Certains articles relatent l'utilisation d'un microtome, utilisé en microcopie cellulaire, afin d'effectuer des coupes très droites [100–102]. Néanmoins, lors des tests de coupe avec la scie diamantée, il a été observé qu'une flexion au bord de l'échantillon d'aluminium menait à de petites fissures sur la membrane d'alumine nanoporeuse. Du papier collant utilisé lors de la coupe de l'échantillon à la scie semble avoir contribué à arracher certaines parties de la membrane fissurée. Le résultat présenté à la figure 2.7 permet d'observer avec précision la membrane d'alumine nanoporeuse présente sur l'aluminium. Cela confirme la présence de deux phases distinctes sur les moules. On peut également y observer la profondeur des pores ainsi que l'épaisseur de la barrière. La profondeur des pores peut être calculée par trigonométrie en tenant compte de l'angle d'observation du microscope avec l'équation

$$P_{eff} = \frac{P_{ob}}{\cos \theta_{ob}} \quad (2.1)$$

où P_{eff} est la profondeur effective, P_{ob} est la profondeur observée au microscope et θ_{ob} est l'angle d'inclinaison du porte-échantillon du MEB. La figure 2.6 montre un schéma avec l'identification des ces trois paramètres. Les valeurs de profondeur obtenues en fonction du temps d'anodisation sont présentées dans la table 2.2.

On remarque dans les données de cette table qu'aucun pore n'a encore été formé après 40 secondes d'anodisation. Cela signifie que la barrière, qui établit l'interface entre les pores et l'aluminium (voir figure 2.3), est toujours en formation après 40 secondes de traitement. Après 2 minutes d'anodisation, on obtient une profondeur proche de l'objectif qui était de 100 nm. Les anodisations subséquentes seront donc toutes réalisées pour une durée de 2 minutes.

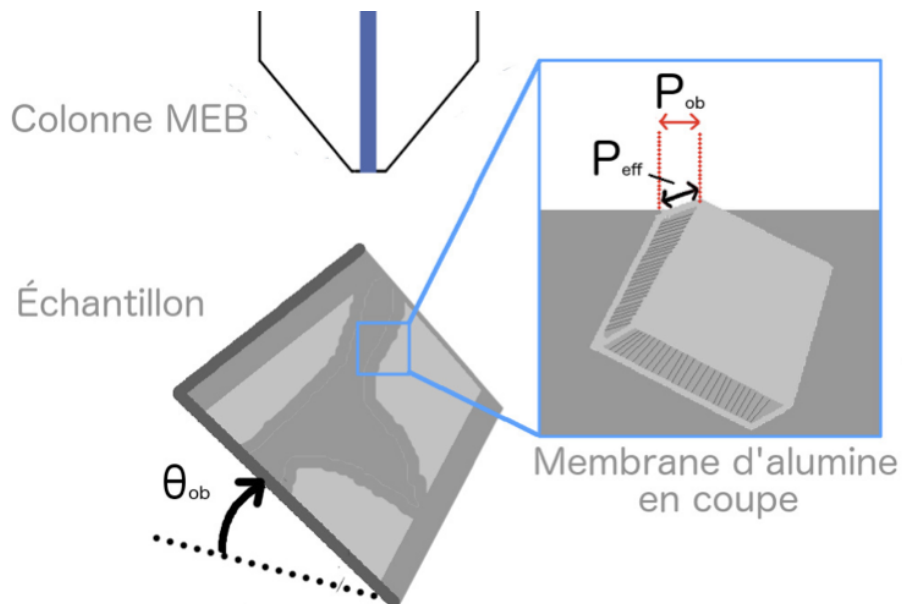


Figure 2.6: Schéma de la vue en coupe de la membrane d'alumine nanoporeuse observée au MEB.

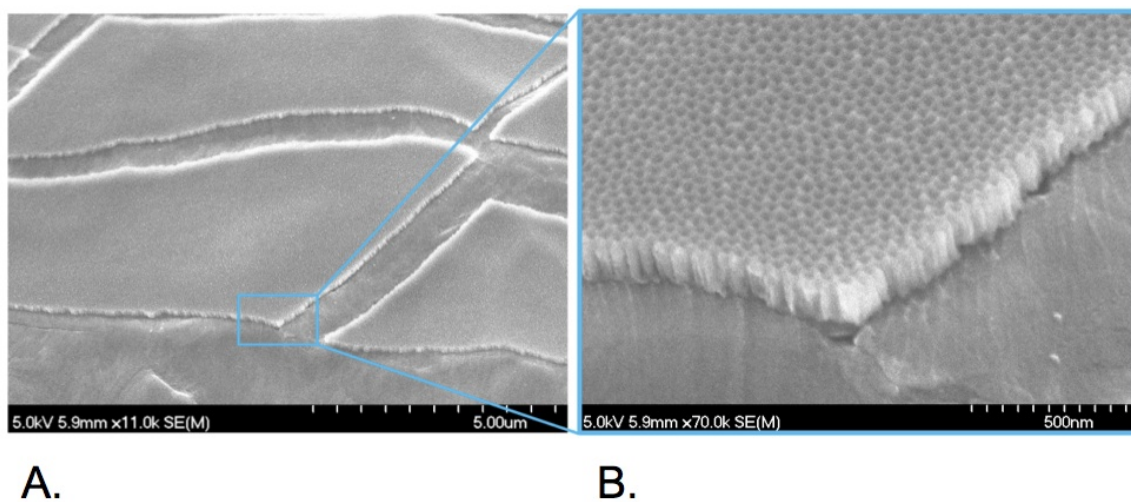


Figure 2.7: Membrane d'alumine nanoporeuse sur feuille d'aluminium observée à un angle de 25° au MEB. A: Grossissement X 11,000. B: Grossissement X 70,000.

Table 2.3: Diamètre des pores des membranes nanoporeuses d'alumine en fonction du voltage d'anodisation à $T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Voltage d'anodisation (V)	Diamètre (nm)	Distance interpore (nm)
20	$12,2 \pm 1,5$	$58,6 \pm 11,4$
25	$14,4 \pm 1,9$	$65,0 \pm 10,0$
30	Gravure totale	Gravure totale

Le diamètre des pores obtenu en fonction du voltage d'anodisation est présenté à la table 2.3. Le diamètre visé étant de 15 nm, on constate que l'anodisation avec 20 V donne un diamètre de pores légèrement trop petit. Deux autres essais ont donc été effectués avec des voltages d'anodisation de 25 V et 30 V. Comme prévue par [24], l'anodisation à 25 V a donné un diamètre plus grand qu'à 20 V, proche du 15 nm recherchée. L'anodisation à 30 V a complètement gravé l'aluminium qui était immergé dans l'acide durant le procédé. Ce phénomène survient lorsque le voltage appliqué dépasse le seuil de dissolution de la couche d'oxyde [103]. Cela signifie que le voltage maximum pouvant être appliqué se situe entre 25 V et 30 V. Il est donc impossible d'accéder à des diamètres plus élevés, avec l'électrolyte utilisé, par le processus standard d'anodisation en deux temps.

Ensuite, la distance moyenne inter-pore est présentée dans la table 2.3 en fonction du voltage d'anodisation. On remarque que cette distance est plus de quatre fois supérieure au diamètre des pores. Cette configuration ne permettrait donc pas d'obtenir une largeur équivalente des nanostructures pour chaque type de matériau organique formant l'interface entrecroisée (section 1.2). Pour ce faire, la distance inter-pore doit être exactement du double du diamètre des pores. Il a donc été choisi de viser avant tout une interface présentant un ratio 1:1 des matériaux à l'interface P3HT/PCBM plutôt qu'un diamètre de 15 nm des nanostructures. D'autre part, les nanoimpressions de structures présentant un ratio d'aspect élevé (ratio hauteur/largeur) sont plus difficiles à réaliser [57]. Il est donc préférable d'utiliser des diamètres plus grands afin de faciliter l'optimisation du processus de nanoimpression du P3HT.

Ainsi, le diamètre des pores de l'alumine nanoporeuse anodisée à 25 V a été agrandi avec la méthode décrite à la section 2.3.2.3. Les bandes d'aluminium anodisées à 25 V furent immergées dans l'acide phosphorique 5% afin d'élargir les pores. L'effet du temps de traitement à l'acide phosphorique sur le diamètre des pores est présenté aux figures 2.8 et

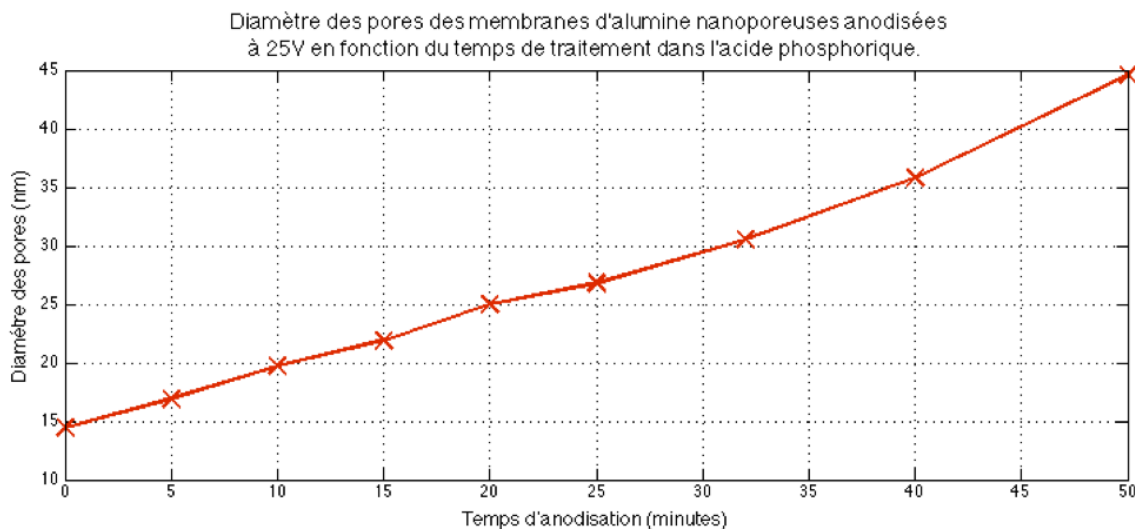


Figure 2.8: Diamètre des pores des membranes nanoporeuses d'alumine anodisées à 25 V en fonction de la durée d'immersion dans l'acide phosphorique.

2.9.

Tel que présenté sur la figure 2.8, il est possible d'obtenir une distance inter-pore du double du diamètre des pores avec un temps de traitement de 32 minutes dans l'acide phosphorique. Avec cette méthode, des moules ayant des diamètres de pores variant entre 15 nm et 50 nm ont été fabriqués pour les essais de nanoimpression.

Des images à l'AFM diEnviroScope, situé au pavillon *J.-Armand Bombardier*, ont également été prises afin de corroborer les résultats obtenus au MEB (figure 2.10). Les petites dimensions des pores font en sorte que la pointe de l'AFM n'est pas assez petite pour pouvoir mesurer adéquatement leur diamètre. En effet, la pointe utilisée était du modèle ACTA de la compagnie *Applied NanoStructures* qui possède un diamètre d'environ 12 nm. Lors de mesures, le côté de la pointe appuie sur la paroi des pores, ce qui crée un effet convolutionnel. Ainsi, on peut voir sur la figure 2.10 que les pores apparaissent pratiquement fermés du point de vue de l'AFM. De plus petites pointes sont disponibles sur le marché, mais sont plus dispendieuses.

Il n'a donc pas été possible de mesurer avec précision le diamètre des pores avec l'imagerie par AFM. Par contre, la position du centre des pores n'est pas affectée par le phénomène de convolution. En analysant la figure 2.10, on obtient une distance inter-pore moyenne du même ordre de grandeur que les résultats au MEB, soit de 67 nm.

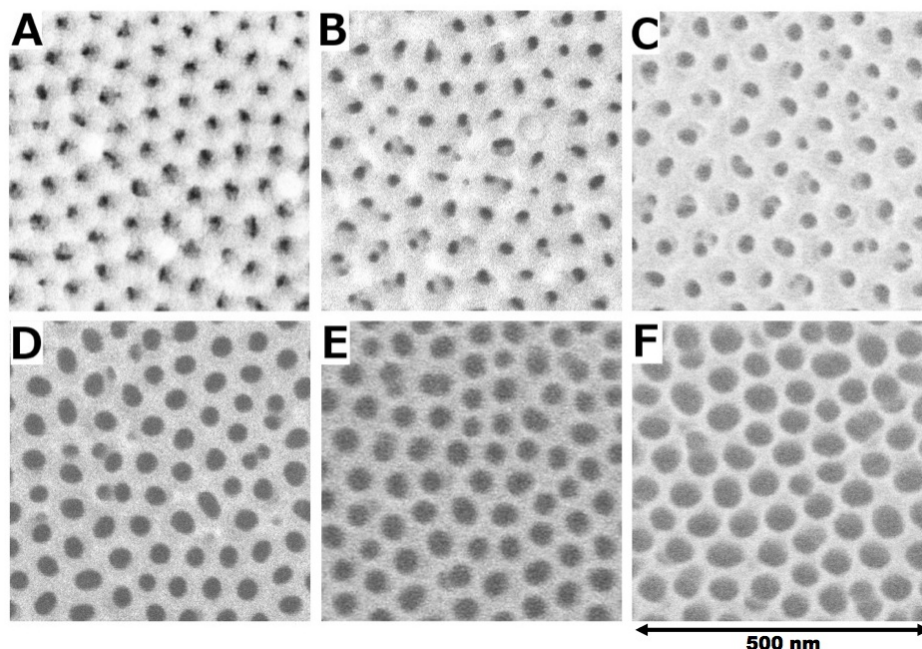


Figure 2.9: Membranes d'alumine nanoporeuses vue de dessus au MEB pour différents temps de traitement dans l'acide phosphorique. A: sans traitement. B: 10 minutes. C: 20 minutes. D: 32 minutes. E: 40 minutes. F: 50 minutes.

Les moules fabriqués ont ensuite été traités avec un agent antiadhésif selon les procédés de la section 2.3.3. Le traitement laisse une mince couche antiadhésive à la surface des moules [104]. On peut donc prévoir que le diamètre des pores va légèrement diminuer à la suite de ce traitement. Pour les moules traités avec le PDMS, des mesures ont été prises au MEB afin de tenter de quantifier l'épaisseur la couche de ce produit en fonction du temps de traitement en solution. Cependant, il n'a pas été possible de mesurer l'épaisseur de cette couche à l'aide des images obtenues au MEB. En effet, la couche de PDMS accentue les phénomènes d'accumulation de charge durant les mesures au MEB et rend la focalisation plus difficile. D'autre part, l'observation de gouttelettes de PDMS à la surface des moules (lavage incomplet) a permis de constater que cette couche est transparente avec cet appareil, ce qui nuit à sa caractérisation.

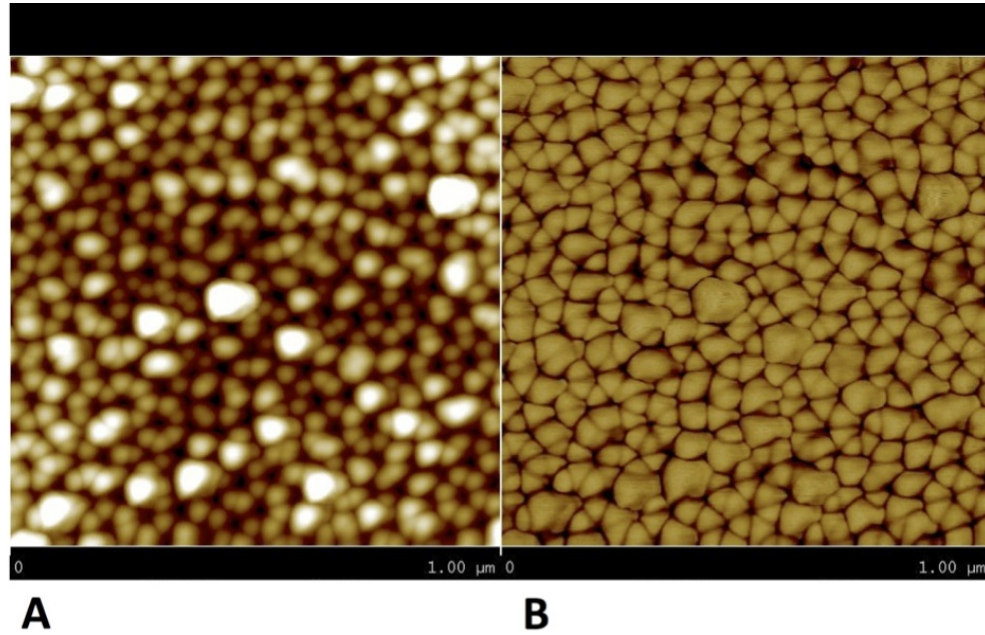


Figure 2.10: Membrane d'alumine nanoporeuse avec des pores de 23 nm de diamètre observée à l'AFM. A: Distance en z. B: Phase du signal.

2.4.2 Rugosité et ondulation

La rugosité et l'ondulation de la surface des moules en alumine ont été mesurées afin de quantifier l'effet des différentes méthodes de polissage appliquées. L'hypothèse de départ était que les moules plus plats donneraient de meilleurs résultats lors des nanoimpressions. Les mesures ont été effectuées avec le profilomètre à contact Dektak 150 situé dans la salle blanche du *Laboratoire de microfabrication (LMF)*.

Le profilomètre à contact est un outil permettant de mesurer les irrégularités à la surface d'un échantillon en faisant parcourir une pointe sur celle-ci. Dans le cas du Dektak 150, cette pointe est munie d'un ressort permettant de mesurer la force exercée sur celui-ci, et ainsi, de calculer l'élévation en chaque point du parcours. On peut donc obtenir un profil longitudinal de la surface d'un échantillon avec cet appareil. À partir de ce profil, la rugosité et l'ondulation des surfaces peuvent être calculées à l'aide d'un logiciel. Cet outil peut également être utilisé pour mesurer l'épaisseur de couches déposées, tel que décrit à la section 4.1.

L'ondulation et la rugosité ont pu être évaluées au profilomètre avec la méthode de la longueur d'onde de coupure [105]. Cette méthode, souvent utilisée dans l'industrie des surfaces, consiste à séparer le profil d'une pièce en deux bandes de longueur d'onde : une

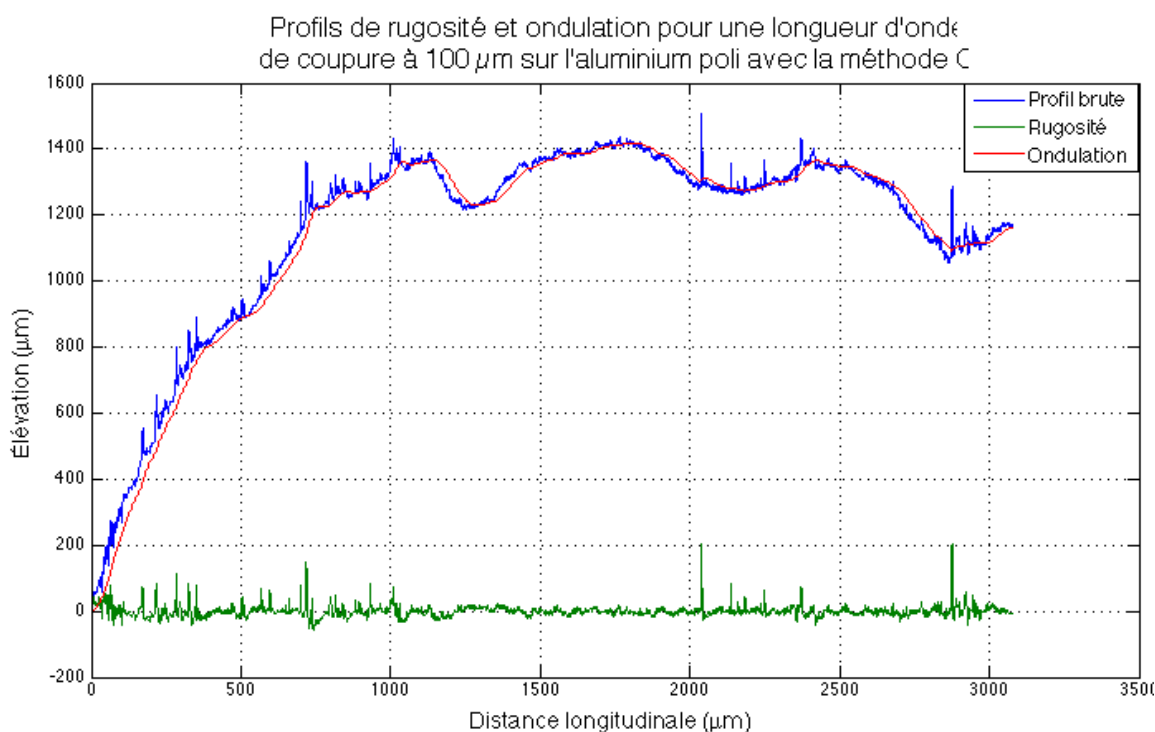


Figure 2.11: Profils de rugosité et ondulation avec une longueur d'onde de coupe de $100\ \mu\text{m}$ sur de l'aluminium poli avec la méthode C.

constituée des petites longueurs d'onde et l'autre constituée des grandes longueurs d'onde. Les profils de rugosité et d'ondulation représentent respectivement les courbes constituées des petites et des grandes longueurs d'onde. La rugosité et l'ondulation moyennes peuvent être obtenues en calculant la moyenne arithmétique de la valeur absolue de l'écart entre la hauteur de chaque point et la moyenne pour chaque profil respectif. Cette séparation en deux bandes permet d'obtenir plus d'information sur les causes des déformations de l'échantillon. Le graphique de la figure 2.11 présente ces deux composantes du profil pour un échantillon d'aluminium poli avec la méthode C.

La clé du succès de cette méthode est la sélection adéquate de la longueur d'onde de coupe permettant de séparer le profil en deux bandes de longueur d'onde. En décomposant le profil de l'échantillon en une superposition de sinusoides (série de Fourier), il est possible de regrouper les petites et les grandes longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde de coupe. Celle-ci doit ainsi être choisie de manière à ce que chacun des profils présente sa caractéristique propre. Autrement dit, la courbe représentant les petites longueurs d'onde ne doit pas contenir de grandes longueurs d'onde et inversement. Les

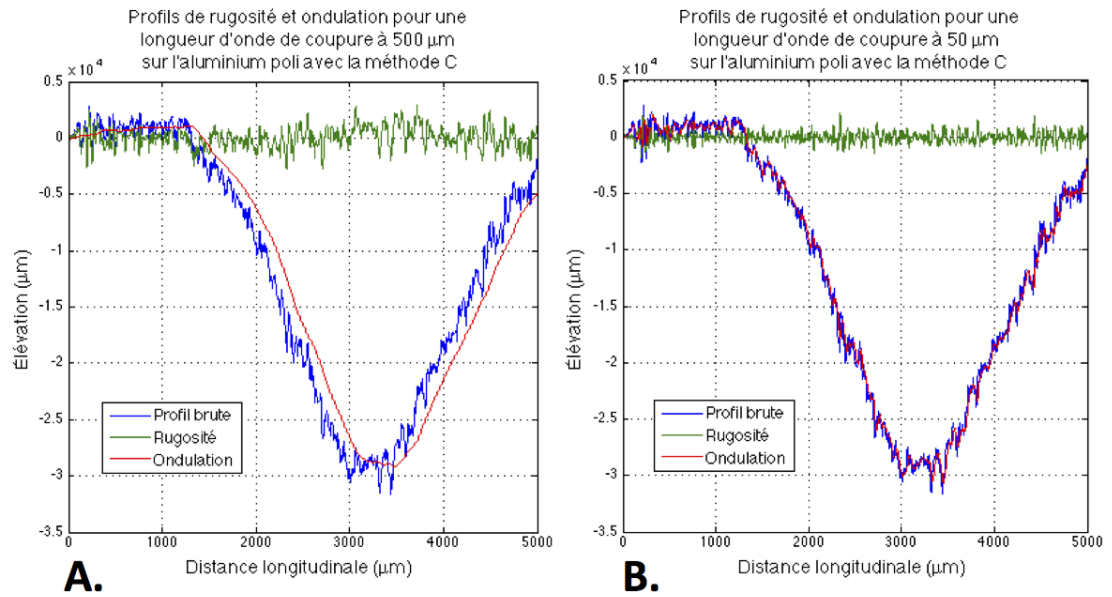


Figure 2.12: Exemples de profils de rugosité et ondulation avec un mauvais choix de longueur d'onde de coupure. A: Longueur d'onde de coupure trop élevée (500 μm). B: Longueur d'onde de coupure trop basse (50 μm).

graphiques A et B de la figure 2.12 montrent respectivement les profils obtenus pour une longueur d'onde de coupure trop élevée et trop basse. On peut voir sur le graphique B que le profil d'ondulation contient une composante de rugosité (petites longueurs d'onde). La longueur d'onde de coupure choisie de 50 μm est donc trop basse. Inversement, sur le graphique A, on constate que la courbe de rugosité présente une composante d'ondulation (grandes longueurs d'ondes), signe que la longueur d'onde de coupe choisie est trop élevée.

Pour trouver la valeur adéquate de 100 μm utilisée sur la figure 2.11, un ajustement itératif a été effectué à partir de l'analyse visuelle du graphique de manière à ce que chaque courbe contienne uniquement sa composante du profil. Pour la calculer ce paramètre de manière plus systématique, il est possible de se référer à la norme ISO 4288 [106]. Une fois la longueur d'onde de coupure établie, la rugosité moyenne et l'ondulation moyenne ont pu être calculées par le logiciel du profilomètre. Les résultats sont présentés dans la table 2.4.

En observant les données de la table 2.4, on peut constater l'importance du choix des étapes de polissage pour obtenir une surface lisse. L'analyse en deux bandes de longueurs d'onde est également fort utile, car elle permet de tirer des conclusions sur l'impact de certaines étapes du polissage sur la surface. En premier lieu, on observe que la rugosité et l'ondulation moyenne de l'aluminium ont augmenté par rapport au produit tel que reçu

Table 2.4: Rugosité et ondulation moyenne des plaques d'aluminium mesurées au profilomètre.

Sablage et polissage	Rugosité moyenne (nm)	Ondulation moyenne (nm)
Aucun (tel que livré)	172 ± 16	407 ± 91
Papier sablé P400	352 ± 112	513 ± 74
Papier sablé P800, P1200 et P2000	228 ± 11	371 ± 57
Méthode B (avant électropolissage)	60 ± 8	179 ± 45
Méthode B (après électropolissage)	42 ± 5	246 ± 39
Méthode C	10 ± 3	30 ± 10

par le fournisseur suite au sablage effectué avec le papier P400. Cette étape n'est donc pas nécessaire au processus de polissage de cet aluminium. On constate également que la rugosité moyenne a augmenté suite au sablage effectué avec les papiers P800, P1200 et P2000 successivement. Cependant, on observe que l'ondulation moyenne a diminué durant cette même opération. Cela indique que le sablage réalisé a corrigé certaines déformations de plus grandes longueurs d'onde à la surface. Cette étape de sablage est donc nécessaire malgré l'augmentation de la rugosité, car elle permet d'aplanir la surface.

Ensuite, on observe que le processus d'électropolissage effectué avec la méthode B a, tel que prévu, diminué la rugosité de l'aluminium. Par contre, cela a, par la même occasion, augmenté considérablement son ondulation. Le processus d'électropolissage aurait donc généré de grandes déformations à la surface de l'échantillon tout en gravant les plus petites aspérités de surface. Cette constatation nous indique clairement que le polissage mécanique est une meilleure option que l'électropolissage pour obtenir une surface à la fois plane et peu rugueuse. La méthode de polissage C a donc été développée à partir d'une recette de la compagnie *Struers* afin d'obtenir un meilleur fini sans passer par l'étape d'électropolissage. En effet, on obtient avec cette méthode une rugosité et une ondulation moyenne respectivement trois fois et vingt fois plus basse que celles obtenues avec la méthode de polissage B.

2.4.3 Angles de contact

Afin de caractériser l'impact du traitement de surface des moules avec l'agent antiadhésif, des mesures d'angles de contact au goniomètre ont été réalisées. Cette technique consiste à déposer une goutte d'un liquide sur une surface afin de mesurer l'angle de con-

Table 2.5: Angles de contact moyen des moules en alumine nanoporeuse en fonction du traitement et écart type inter-échantillon.

Traitement antiadhésif AAO	Angles de contact (°)
Aucun traitement suite à l'anodisation	96 ± 11
PDMS méthode A 6 heures	121 ± 1
PDMS méthode A 12 heures	118 ± 8
PDMS méthode A 24 heures	118 ± 6
FDTS méthode B 15 minutes	131 ± 1

tact entre la goutte et la surface (figure 1.5). Pour un angle de contact inférieur à 90° , on considère que le liquide mouille bien la surface et pour un angle supérieur à 90° , on considère que liquide mouille mal la surface [107]. Pour une description plus détaillée du phénomène, voir la section 1.2. De l'eau distillée a été utilisé pour la caractérisation des moules au goniomètre.

Les résultats obtenus avec les mesures d'angles de contact sont présentés dans la table 2.5. Ceux-ci confirment le succès des deux méthodes de traitement antiadhésif au PDMS et au FDTS. Le traitement au PDMS a augmenté les angles de contact sur les moules d'environ 25° alors que le traitement au FDTS les a augmentés de 35° . Les angles de contact des moules ont également été mesurés pour plusieurs temps de traitement au PDMS pour valider si ce paramètre avait un impact sur la tension superficielle. L'hypothèse était qu'un temps de traitement plus long au PDMS menait à des angles de contact plus élevés [61]. Cependant, on constate qu'aucune corrélation n'est présente dans les résultats.

Selon [50, 61, 97], l'épaisseur obtenue pour un temps de traitement de 24 heures serait de moins de 10 nm avec le produit utilisé (DMS-T22, 9430 g/mol). L'indépendance des angles de contact avec le temps de traitement au PDMS pourrait s'expliquer par le fait que l'épaisseur de la couche de PDMS déposée sur l'alumine n'influence pas la tension superficielle du moule. Cette propriété serait donc uniquement dépendante du type de matériau présent sur les premiers nanomètres de la surface.

D'autre part, les angles de contact obtenus suite au traitement au FDTS sont environ 10° plus élevés qu'avec le PDMS. Le FDTS diminuerait donc d'avantage la tension superficielle des moules que le PDMS [50].

Chapitre 3

FABRICATION DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

Les cellules solaires organiques utilisées dans le cadre de ce projet ont été fabriquées à l'aide des instruments et processus établis par le groupe de Jim Wuest, professeur du département de chimie de l'*Université de Montréal*. Le présent chapitre décrit la méthodologie expérimentale utilisée pour fabriquer ces cellules avec les morphologies d'interface plane et nanostructurée. La méthodologie utilisée pour nettoyer les substrats, déposer les couches de matériaux et effectuer les nanoimpressions y est décrite. La caractérisation des cellules solaires fabriquées sera présentée au chapitre 4. Les résultats obtenus ont permis de démontrer que les performances des cellules solaires nanostructurées sont supérieures à celles des cellules planaires.

Les recherches du groupe Wuest portant surtout sur les hétérojonctions en volume, le processus de fabrication a dû être adapté afin d'obtenir des hétérojonctions de type plane et nanostructurée. Les deux formes désirées sont présentées à la figure 3.1. Le substrat des cellules solaires est composé de verre sur lequel quatre électrodes en oxyde d'indium-étain (*ITO* en anglais) ont été déposées. Quatre matériaux y sont déposés afin de fabriquer les cellules solaires : le PEDOT:PSS, le P3HT, le PCBM et finalement l'aluminium en guise de cathode. Dans le cas des hétérojonctions nanostructurées, le P3HT doit subir une nanoimpression avant le dépôt de la couche de PCBM afin d'obtenir la morphologie d'interface désirée.

Le dépôt de la couche de PCBM a nécessité la recherche d'un solvant approprié pour effectuer cette opération. En effet, le solvant orthogonal de référence dans la littérature, le dichlorométhane, ne permet pas d'obtenir une interface bien définie entre les deux couches de matériau (voir section 3.3.2). Dans ce cas-ci, un solvant orthogonal est requis afin de déposer la couche de PCBM sans dissoudre la couche de P3HT sous-jacente. L'objectif du projet étant d'étudier les nanostructures à cet interface, il est important de minimiser l'interdiffusion entre les deux couches de matériau. Cet aspect combiné aux problèmes de mouillages observés avec le dichlorométhane ont mené à la recherche d'un meilleur solvant orthogonal. Les recherches ont permis d'identifier un solvant présentant une meilleure mouillabilité et une meilleure orthogonalité avec le P3HT, tel qu'il sera présenté à la section

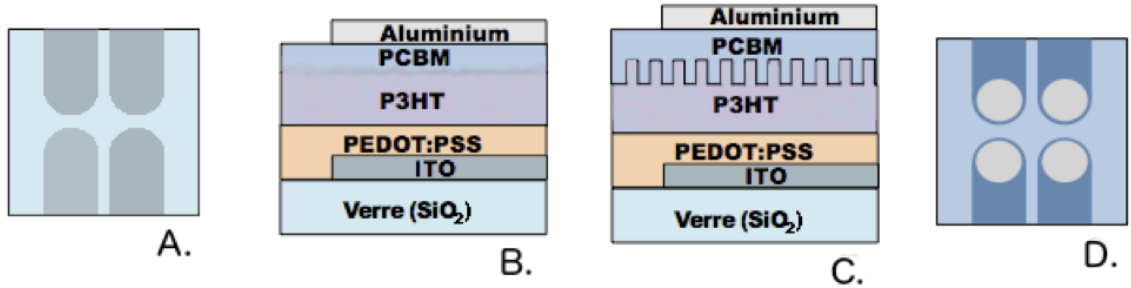


Figure 3.1: Représentation schématique des cellules solaires fabriquées. **A:** Plaquette de verre vue de dessus avec électrodes d'ITO. **B:** Vue en coupe de la cellule de type bicouche. **C:** Vue en coupe de la cellule de type nanostructuré. **D:** Vue de dessus des cellules après le dépôt des électrodes en aluminium.

4.1.3. Il s'agit du limonène, avec lequel la couche de PCBM a pu être déposée comme alternative au dichlorométhane (section 3.3.4).

3.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés pour fabriquer les cellules solaires proviennent de la compagnie *Colorado Concept Coatings LLC*. Cette compagnie est spécialisée dans la fabrication de substrats en verre nécessitant un dépôt d'ITO à la surface. Ce matériau est un conducteur transparent souvent utilisé comme électrode sur les cellules solaires. Son utilisation est très répandue vue la faible quantité d'alternatives de conducteurs transparents [108]. Les plaquettes sont composées de quatre électrodes d'ITO, déposées selon le patron présenté en annexe à la figure A.1, qui agissent comme anodes dans les cellules solaires. Les procédés de fabrication et caractérisation sont adaptés à ce patron.

Avant de déposer les couches de matériaux organiques sur les substrats, un nettoyage doit préalablement être fait afin d'éliminer les impuretés de surface. Pour ce faire, les substrats sont successivement sonifiés durant 15 minutes dans l'eau désionisée, l'acétone, l'éthanol et l'isopropanol. Les substrats sont ensuite séchés à l'air, puis déposés dans un nettoyeur UV/Ozone pour 15 minutes afin d'éliminer les contaminants résiduels de la surface [109]. Ce procédé a comme effet d'augmenter la tension superficielle des substrats en éliminant les résidus organiques, ce qui améliore le mouillage lors du dépôt de la première couche de matériau [110]. Les substrats doivent reposer 10 minutes avant d'être retirés du nettoyeur afin d'éviter un contact avec l'ozone, ce qui est nocif pour la santé.



Figure 3.2: Photographie d'une plaquette de verre sur une tournette.

Immédiatement après le nettoyage, la première couche de matériau organique doit être déposée sur les substrats. Il s'agit du PEDOT:PSS, un matériau de référence dans les cellules solaires organiques, composé de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le poly(styrènesulfonate) de sodium (PSS). Celui-ci va agir comme passerelle énergétique vers l'anode pour les trous et comme bloqueur d'électrons [111]. Cette dernière propriété permet de diminuer le courant inverse des porteurs de charge, et ainsi, d'améliorer les performances des cellules solaires. Le produit utilisé est le PH 1000 de la compagnie *Clevios*. Celui-ci est livré sous forme de solution à base d'eau. Il est spécialement important de noter le nom du fournisseur et le numéro de produit du PEDOT:PSS, car ses propriétés peuvent varier beaucoup d'un produit à un autre [112].

La couche de PEDOT:PSS est déposée par enduction centrifuge, également appelé tournette (*spin coating* en anglais). Ce procédé de déposition permet de répartir un matériau dissout préalablement dans un solvant par l'action de la force centrifuge exercée par la rotation du substrat sur lui-même [113]. Le solvant est évaporé durant le processus et une mince couche de matériau demeure sur le substrat. La figure 3.2 montre une photo d'une tournette sur laquelle repose une plaquette avant d'effectuer le dépôt.

Pour tous les substrats, 150 μL de la solution de PEDOT:PSS est déposée à la tournette à une vitesse de 4000 RPM durant 60 secondes avec une accélération de 2000 RPM/s. Avant de démarrer la rotation, le liquide doit être dispersé à l'aide d'une pipette sur la surface de la plaquette de manière à la couvrir entièrement. Une dispersion non uniforme peut

mener à des zones non couvertes par le produit ou à des variations d'épaisseur sur la couche résultante. Un bon mouillage entre le liquide et le substrat favorise la dispersion de celui-ci. Suite au dépôt, un recuit des échantillons est effectué sur une plaque chauffante à 110 °C durant 30 minutes, la couche de PEDOT:PSS vers le haut. Ceci permet d'évaporer les traces de solvant résiduelles et de favoriser l'organisation du polymère. Les échantillons sont alors transférés dans une boîte à gants sous azote afin d'éviter toute contamination à l'air, ce qui dégrade les performances des cellules solaires [114]. Idéalement, toutes les étapes suivantes devraient être effectuées sous azote, jusqu'aux mesures de performances des cellules solaires.

3.2 Couche de matériau donneur

3.2.1 Dépôt de la couche de P3HT à la tournette

Le dépôt de la couche de matériau donneur, le P3HT, s'effectue dans une boîte à gants sous azote. Le P3HT utilisé provient de la compagnie *One Material*. Le polymère est tout d'abord dissout dans du chlorobenzène pour obtenir des concentrations variant de 2 mg/mL à 20 mg/mL. La concentration de la solution est variée afin d'obtenir des couches de P3HT d'épaisseur différente [115]. Lors du mélange des solutions, une certaine quantité de P3HT est tout d'abord pesée à l'aide d'une balance électronique. Ensuite, le volume approprié de solvant y est ajouté de manière à obtenir la concentration voulue. La solution est ensuite brassée à 40 °C durant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique pour compléter la dissolution. Le dépôt de la solution sur les échantillons s'effectue à la tournette située à l'intérieur de la boîte à gants. Une quantité de 75 μ L du mélange est déposée sur les échantillons avec une vitesse de rotation de 1000 RPM et 10 secondes de RAMP (accélération) durant 90 secondes. Les épaisseurs résultantes en fonction de la concentration des solutions seront présentées dans la section 4.1.1. Avant de procéder aux prochaines étapes, les échantillons sont mis de côté durant 24 heures dans la boîte à gant sous azote afin que l'évaporation du solvant soit complétée. Ceci va contribuer à réduire l'interdiffusion du PCBM dans le P3HT lors du dépôt de la seconde couche [116]. Il est également possible d'effectuer un recuit des échantillons afin de réduire davantage l'interdiffusion. Cela a pour effet d'accélérer l'évaporation du chlorobenzène et de favoriser une organisation plus compacte des polymères [117].

Table 3.1: Conditions utilisées pour la nanoimpression de P3HT selon la littérature.

Paramètre	Conditions de nanoimpression
Angles de contact du moule	105° [42]
Diamètre des nanostructures	30 nm [42]; 50 nm [42, 68]; 55 nm [56]; 60 nm [43]; 65 nm [63]
Hauteur des nanostructures	70 nm [56]; 110 nm et 170 nm [43]; 150 nm [68]; 200 nm [42, 63]
Durée de la nanoimpression	5 min. [42, 43]; 10 min. [63]; 30 min. [68]; 6 h [56]
Niveau du vide	1 mbars [56]
Pression exercée	5000 kPa [63]; 50 MPa [43]
Température de nanoimpression	170 °C [43, 63]; 230 °C [42]; 250 °C [56, 68]
Température de séparation	25 °C [42, 63]

3.2.2 Nanoimpression de la couche de P3HT

Pour nanostructurer la couche de P3HT, on utilise la méthode de nanoimpression thermique développée par le professeur Stephen Chou [44]. Cette étape est la plus ardue du processus de fabrication. Sa réalisation a demandé des efforts considérables afin de trouver une formule gagnante. Tel qu'expliqué dans la section 1.3, plusieurs paramètres peuvent influencer le succès d'une nanoimpression : la température d'impression [52, 53], le niveau de vide [56, 57], la pression exercée [58], les dimensions des nanostructures [54–56], la tension superficielle des éléments en contact [48–51] et la température de séparation des éléments [59]. L'optimisation de ces paramètres est nécessaire afin que le procédé de nanoimpression fonctionne. Cinq différents montages furent développés pour tester les nanoimpressions dans des conditions variables. Les cinq montages ainsi que les conditions de nanoimpression utilisées sont présentés dans cette section. Le montage E s'est montré le plus efficace dans la réalisation de cette opération.

Tout d'abord, une revue de la littérature a été effectuée afin de déterminer les conditions favorables à la nanoimpression du P3HT. Le sommaire de cette revue est présenté dans la table 3.1.

Les données recueillies dans cette table ont permis d'établir la température de nanoimpression à utiliser. Des groupes de recherche affirment avoir réussi des nanoimpressions de P3HT à des températures qui varient entre 170 °C et 250 °C. Le point de fusion du P3HT se situerait à environ 178 °C [64]. Une température intermédiaire de 230 °C a donc été choisie en considérant l'effet néfaste d'une trop grande chaleur sur le PEDOT:PSS [65]. Toutes les nanoimpressions ont donc été réalisées à cette température. D'autre part, les

pressions appliquées durant les nanoimpressions sont rarement exprimées dans les articles. En général, on mentionne simplement que le moule et le P3HT ont été mis en contact durant l'opération, ce qui indique qu'une faible pression a été appliquée. Pour deux articles, on note cependant que de fortes pressions ont été appliquées, soit de 5000 kPa et de 50 MPa. Il a donc été décidé de débiter les tests de nanoimpression avec de faibles pressions et de l'augmenter par la suite si nécessaire.

Montage A : Poid en aluminium

Le premier montage est constitué d'un bloc d'aluminium d'environ 5 kg disposé directement sur l'assemblage du moule en alumine nanoporeuse et de l'échantillon couvert de P3HT (figure 3.3). Le bloc d'aluminium est utilisé afin d'exercer une pression constante de 130 kPa sur l'assemblage de 2 cm par 1,8 cm. Les moules utilisés pour les nanoimpressions avaient tous une profondeur de 95 nm, fabriqués avec une deuxième anodisation d'une durée de 2 minutes. Une étuve à vide est utilisée afin de contrôler la température et le niveau du vide durant la nanoimpression. Le vide le plus complet pouvant être obtenu avec l'étuve est d'environ 100 mbars, alors que le niveau visé se situe sous 1 mbars (table 3.1). Ce paramètre serait donc à améliorer avec un montage différent. La température de l'étuve est montée à 230 °C et le montage y est inséré par la suite. Celui-ci demeure dans ces conditions pour une quinzaine de minutes avant d'être refroidi sous vide jusqu'à environ 80 °C, ce qui peut prendre quelques heures. La séparation du moule et de l'échantillon est alors effectuée à l'aide de deux petites pinces en tirant sur le coin de la feuille d'aluminium. Habituellement, une adhérence tient les deux objets collés ensemble suite à une nanoimpression [53, 55]. Des précautions doivent alors être prises afin d'éviter de causer des déformations irréversibles sur le moule ou encore d'abimer les nanostructures sur l'échantillon. Cependant, avec ce montage l'adhérence entre le moule et l'échantillon est toujours demeurée très faible. Les deux objets sont donc facilement séparables.

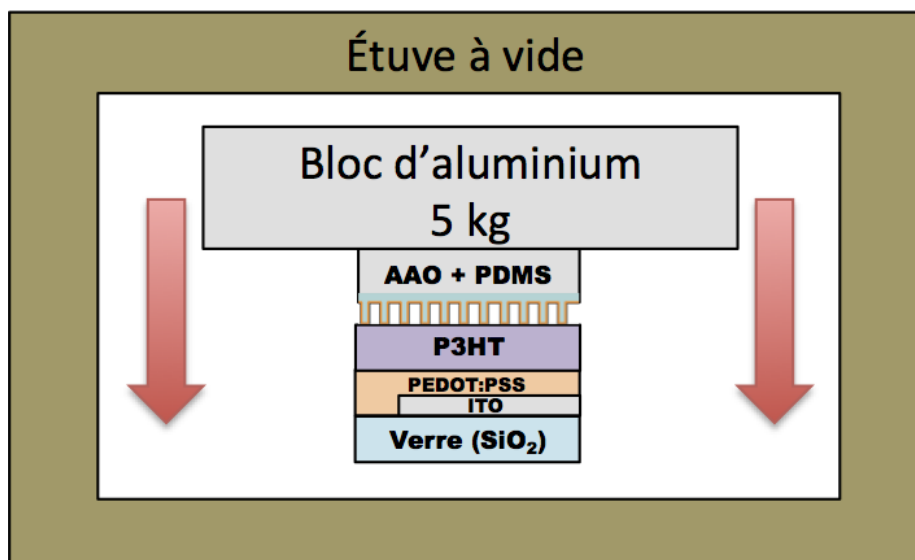


Figure 3.3: Montage A pour la nanoimpression de P3HT.

Table 3.2: Tests effectués avec le montage A.

Test #	Concentration solution P3HT (mg/mL)	Moule en AAO		
		Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage
A.1	8	12 ± 2	PDMS : 48 heures	A
A.2	16	16 ± 2	PDMS : 48 heures	A
A.3	10	12 ± 2	PDMS : 48 heures	A
A.4	20	45 ± 7	PDMS : 48 heures	A

Montage B : Serre-joint en C avec blocs d'aluminium sablés

Un deuxième montage a été développé afin d'être en mesure d'exercer une plus grande pression sur le moule et l'échantillon qu'avec le montage précédent. Avec ce montage, l'assemblage du moule et de l'échantillon est disposé entre deux blocs d'aluminium préalablement aplanis avec du papier sablé de taille P400. Ceux-ci sont alors serrés ensemble à l'aide d'un serre-joint en C (figure 3.4). Le serre-joint peut être vissé avec un moment de force variable pour effectuer des nanoimpressions à différentes pressions. Un dynamomètre aurait ainsi pu être utilisé pour quantifier la force exercée par le serre-joint sur l'assemblage. Cependant, aucune mesure quantitative de pression n'a été effectuée avec ce montage. La visse du serre-joint a été serrée manuellement à l'aide du levier de serrage de manière à obtenir une pression similaire d'un essai à l'autre. Quelques plaquettes de verre ont brisé durant cette opération dû à la non uniformité de la pression appliquée sur celles-ci. Le serre-joint une fois mis en place, le montage est inséré dans l'étuve à vide pour subir le même traitement qu'avec le montage A.

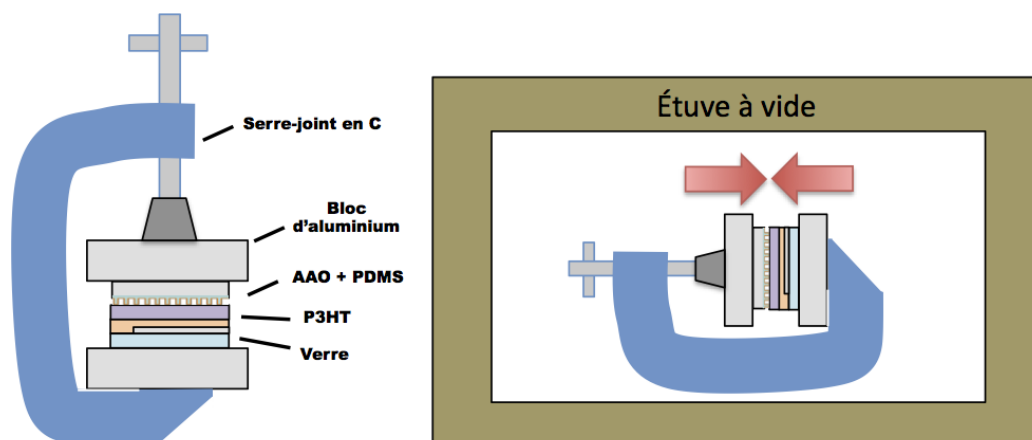


Figure 3.4: Montage de nanoimpression avec serre-joint en C.

Table 3.3: Tests effectués avec le montage B.

Test #	Concentration solution P3HT (mg/mL)	Moule en AAO		
		Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage
B.1	20	45 ± 7	PDMS : 48 heures	A
B.2	20	36 ± 5	PDMS : 48 heures	A
B.3	20	15 ± 4	Aucun	A
B.4	17,5	45 ± 7	PDMS : 48 heures	A
B.5	17,5	31 ± 4	PDMS : 48 heures	A
B.6	17,5	45 ± 7	PDMS : 48 heures	A
B.7	15	34 ± 4	PDMS : 24 heures	A
B.8	17,5	32 ± 5	PDMS : 12 heures	A
B.9	15	32 ± 5	PDMS : 12 heures	A

Montage C : Presse mécanique

Un troisième montage a été testé afin d’avoir un meilleur contrôle de la pression exercée et d’accéder à des pressions plus élevées (figure 3.5). Une presse manuelle munie d’un capteur de force est utilisée afin d’exercer la pression. Cette presse permet d’appliquer une force allant jusqu’à 20 tonnes. L’instrument est cependant beaucoup trop grand pour pouvoir être inséré dans l’étuve à vide des montages précédents. Il a donc fallu effectuer les tests dans un environnement à l’air libre. Cela peut avoir comme effet de réduire les forces capillaires facilitant la migration du P3HT dans les pores du moule (voir section 1.3). D’autre part, une plaque chauffante est utilisée pour chauffer l’échantillon de P3HT. Étant donné la faible conductivité thermique du verre, la précision de la température du P3HT est moins bonne qu’avec l’étuve. Ainsi, l’intensité de la plaque chauffante a été mise au niveau maximal afin de compenser l’effet de dispersion de chaleur. L’empilage composé du moule et de l’échantillon couvert de P3HT est déposé sur la plaque chauffante, le moule au dessus. Un carré de silicone a aussi été posé au-dessus du moule afin d’uniformiser la pression sur l’empilage. De plus grandes pressions qu’avec le montage B ont ainsi pu être exercées en diminuant le risque de bris des plaquettes de P3HT. Le tapis de silicone a été trouvé dans une boutique d’outils de cuisine. Un seul test de nanoimpression a été effectué avec ce montage (table 3.4).

Table 3.4: Test effectué avec le montage C.

Test #	Concentration solution P3HT (mg/mL)	Pression (kPa)	Moule en AAO		
			Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage
C.1	15	1350	45 ± 6	PDMS : 12 heures	A

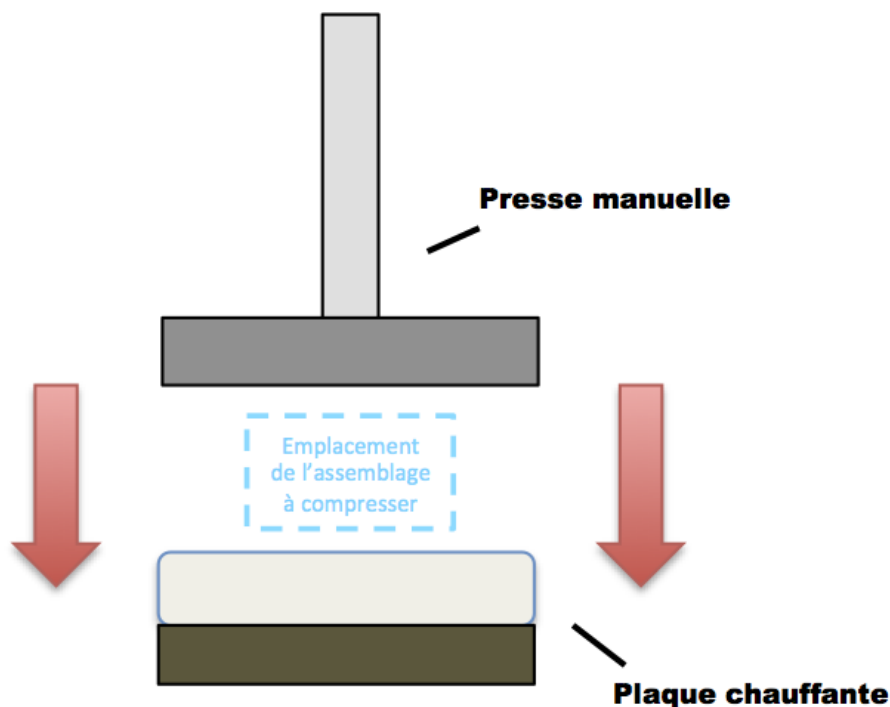


Figure 3.5: Montage de nanoimpression avec la presse.

Montage D : Support à compression

Pour le quatrième montage, un support fabriqué sur mesure est utilisé pour exercer la pression sur l'échantillon à nanoimprimer. Celui est constitué de trois plaques rectangulaires en aluminium, de trois tiges métalliques filetées et d'un ressort, tel qu'illustré à la figure 3.6. Ce support a été fabriqué par Louis Godbout au *Laboratoire René-J.-A.-Lévesque*. Les plaques d'aluminium 1 et 2 reposent, à l'état initial, sur le ressort, tandis que la plaque 3 repose sur l'assemblage à compresser sous le ressort. Deux boulons vissés sur les tiges filetées sont utilisés afin de maintenir la plaque 1 en place. La vis qui passe au centre du support est vissée dans la plaque 1 pour venir appuyer sur le haut de la plaque 2. Or, lorsqu'on visse celle-ci, la plaque 2 va comprimer le ressort, tandis que la plaque 1 va demeurer en place. Le ressort va alors exercer une force constante sur la plaque 3 ainsi que sur l'empilage sous-jacent.

Pour effectuer des nanoimpressions avec ce support, l'empilage de pièces à compresser doit tout d'abord être inséré sous la plaque d'aluminium 3. Celui-ci est composé du moule en alumine nanoporeuse, de l'échantillon de P3HT, de deux carrés en verre et de trois carrés en tapis de silicone (figure 3.7 A). Les carrés de silicone et de verre (4 cm x 4 cm x 1 cm)

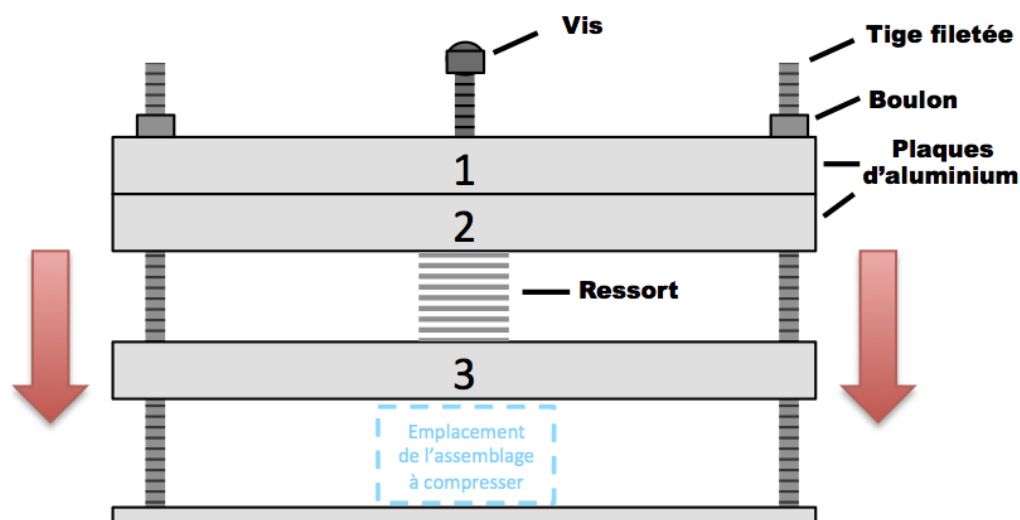


Figure 3.6: Schéma du support à compression.

sont utilisés afin d'améliorer l'uniformité de la pression sur l'empilage. Ces derniers ont été fabriqués sur mesure dans une vitrerie. En effet, le verre a une surface beaucoup moins rugueuse que les blocs d'aluminium polis utilisés au montage B. En appliquant la pression sur le moule à partir d'une surface parfaitement plane, les interstices entre le moule et l'échantillon de P3HT se trouvent à être réduits.

Une fois l'empilement en place sur le support, les trois plaques d'aluminium et le ressort sont déposés sur le dessus des pièces, puis stabilisés avec les deux boulons sur les tiges filetées. La vis passant par le centre des plaques est alors vissée à l'aide d'une clé anglaise afin de compresser le ressort et exercer une pression sur l'empilage de pièces pour la nanoimpression. La force exercée par le ressort peut être déduite à partir de son raccourcissement par rapport à l'état initial. Des pressions allant jusqu'à 2500 kPa ont pu être appliquées avec ce montage, sans abimer l'échantillon. Le support est ensuite inséré dans l'étuve à vide pour subir le même traitement qu'avec le montage A.

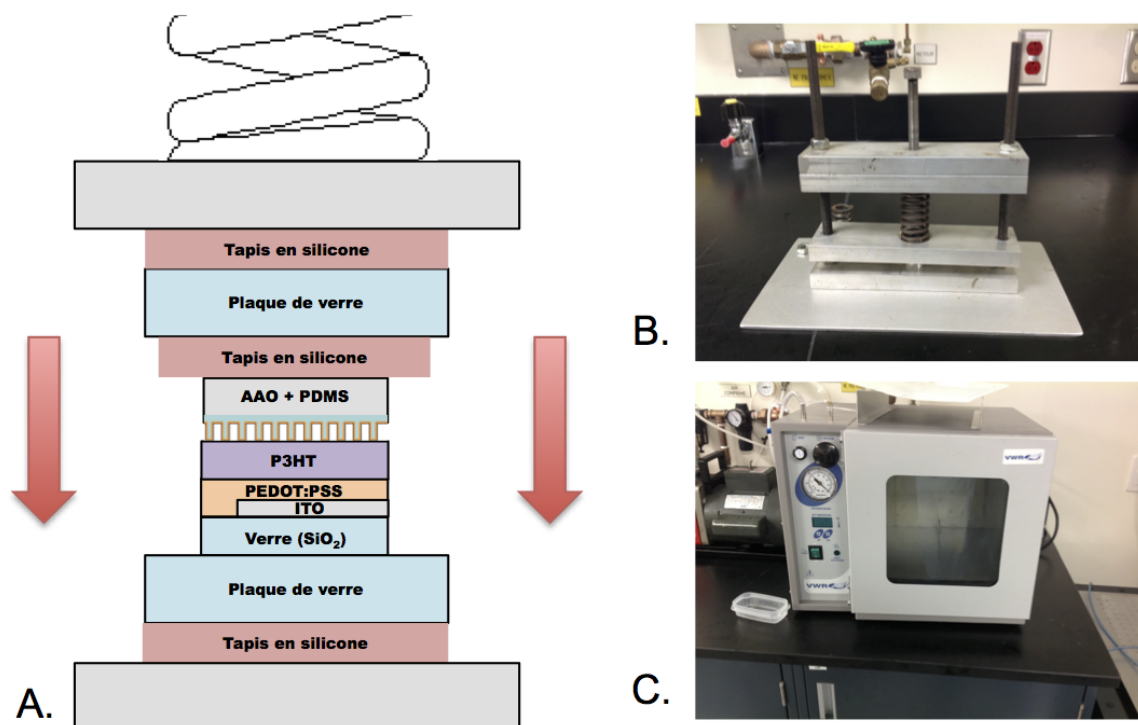


Figure 3.7: Montage utilisé avec le support à compression. A: Schéma de l'empilage utilisé pour les nanoimpressions. B: Photographie du support à compression. C: Photographie de l'étuve à vide.

Table 3.5: Tests effectués avec le montage D.

Test #	Concentration solution P3HT (mg/mL)	Pression (kPa)	Moule en AAO		
			Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage
D.1	15	1200	46 ± 7	PDMS : 24 heures	A
D.2	12,5	2500	26 ± 5	PDMS : 6 heures	B
D.3	12,5	1800	34 ± 5	PDMS : 6 heures	B
D.4	12,5	1500	24 ± 3	PDMS : 6 heures	B
D.5	10	1200	26 ± 5	-	B
D.6	10	2000	29 ± 4	PDMS : 24 heures	B

Montage E : Système d'assemblage de plaquettes

Le cinquième montage utilisé combine tous les avantages des montages précédents. L'outil permettant d'effectuer les nanoimpressions avec ce montage est un système d'assemblage de plaquettes (*wafer bonder* en anglais) situé dans la salle blanche du LMF. Il s'agit du modèle SB6e de la compagnie *SUSS*. En effet, la fonction première d'un système d'assemblage de plaquettes n'est pas de faire des nanoimpressions, mais de joindre des plaquettes ensemble (ex: tranches de silicium). Pourtant, cet outil possède toutes les fonctions nécessaires pour contrôler avec précision les paramètres critiques aux nanoimpressions qui ont été mentionnés dans la section 1.3. L'équipement est constitué d'une chambre à vide avec deux colonnes à l'intérieur. Le vide le plus complet pouvant être obtenu avec cet équipement est de $1\text{E-}5$ mbar, ce qui est beaucoup plus bas qu'avec l'étude à vide. Les colonnes du bas et du haut de la chambre peuvent être compressées ensemble, de la même manière qu'un étau, pour effectuer l'assemblage des pièces. La force maximale pouvant être appliquée par les colonnes est de 20 kN. Également, chaque colonne est munie d'une plaque chauffante à son extrémité (figure 3.8) afin de chauffer les pièces entre les deux plaques. Le vide, la pression et la température sont contrôlés à l'aide d'un ordinateur.

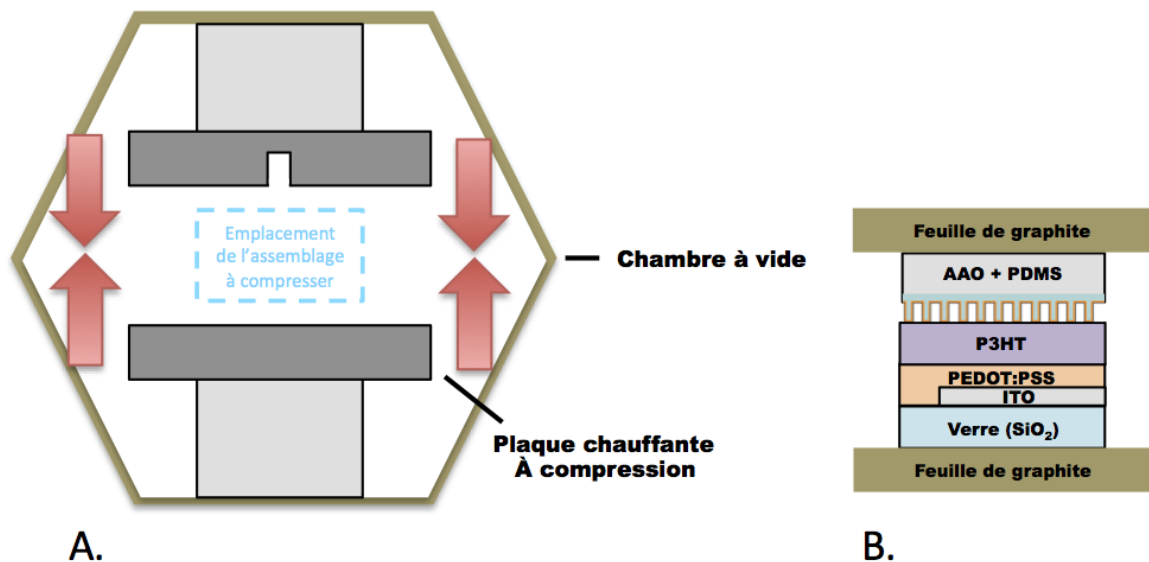


Figure 3.8: Schéma du montage E. A: Système d'assemblage de plaquettes. B: Empilage utilisé pour les nanoimpressions.

Les nanoimpressions doivent être effectuées deux par deux avec cet équipement. Tel qu'illustré sur le schéma de la figure 3.8-A, la présence d'un trou au centre de la colonne du

Table 3.6: Tests effectués avec le montage E.

Test #	Concentration solution P3HT (mg/mL)	Pression (kPa)	Moule en AAO		
			Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage
E.1	10	1300	20 ± 3	PDMS : 24 heures	B
E.2	17,5	8000	31 ± 4	PDMS : 24 heures	C
E.3	15	3100	26 ± 5	PDMS : 24 heures	C
E.4	15	3100	52 ± 8	FDTS : 30 minutes	A
E.5	15	3100	46 ± 7	PDMS : 24 heures	A
E.6	15	4700	46 ± 7	PDMS : 24 heures	A
E.7	15	4700	52 ± 8	FDTS : 30 minutes	A
E.8	15	6200	43 ± 7	FDTS : 30 minutes	A
E.9	15	6200	52 ± 8	FDTS : 30 minutes	A
E.10	15	4700	46 ± 7	PDMS : 24 heures	A
E.11	15	4700	34 ± 4	PDMS : 24 heures	A
E.12	30	7720	43 ± 7	FDTS : 30 minutes	A
E.13	30	7720	52 ± 8	FDTS : 30 minutes	A
E.14	30	7720	32 ± 5	PDMS : 12 heures	A
E.15	30	7720	45 ± 6	PDMS : 12 heures	A

haut empêche de positionner l'empilage à imprimer en son centre. La pression appliquée est alors localisée en bordure du trou, ce qui peut briser les plaquettes de verre lors du processus. Deux empilages, constitués du moule en alumine et de la plaquette de P3HT, doivent donc être disposés sur la colonne du bas de part et d'autre du trou. Ceci équilibre également la pression sur les deux échantillons et évite d'endommager l'appareil. Afin d'uniformiser la pression sur les échantillons, des feuilles de graphite sont disposées entre les colonnes et les empilages. Ce matériau a l'avantage d'être un bon conducteur thermique de faible rigidité, ce qui est idéal pour agir comme couche intermédiaire.

Ensuite, la chambre est refermée et est mise sous vide à 1E-4 mbar, ce qui est beaucoup plus bas qu'avec les montages précédents (100 mbar). Tel que mentionné à la section 1.3, le vide va augmenter l'effet des forces capillaires entre le P3HT liquide et les parois des pores. Un vide plus bas faciliterait donc l'infiltration du polymère dans les pores. Ensuite, la température des plaques chauffantes est montée à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis les colonnes compressent l'empilage à la pression voulue durant 15 minutes. Il est à noter que la pression configurée à l'aide du logiciel de l'appareil ne correspond pas à la pression réelle appliquée sur l'empilage. Celle-ci doit être calculée en utilisant la force en Newtons mesurée par l'appareil durant la nanoimpression divisé par la somme de la surface des deux échantillons. Des nanoimpressions ont pu être réalisées à des pressions montant jusqu'à 7720 kPa avec cet appareil sans générer de dommages majeurs sur les plaquettes de P3HT.

3.3 Couche de matériau accepteur

Le matériau accepteur utilisé pour la fabrication des cellules, le PCBM, provient de la compagnie *Solaris Chem*. Cette couche de matériau est également déposée à la tournette. Cependant, la réalisation de cette étape est plus ardue que la déposition de la couche de P3HT. Tel que mentionné précédemment, la couche de P3HT sur laquelle doit être déposé le PCBM a une tension superficielle faible de 21 mN/m [96]. Or, des problèmes de mouillage peuvent plus facilement survenir sur une surface à basse tension superficielle [118]. Le solvant utilisé pour le dépôt doit donc être choisi de manière à maximiser le mouillage sur le P3HT afin d'obtenir une couche uniforme de PCBM [119]. D'autre part, une autre contrainte avec cette étape relève de la capacité des molécules de PCBM à s'infiltrer dans les mailles du P3HT. On appelle ce phénomène l'interdiffusion P3HT-PCBM [117, 120–125]. La compréhension du processus d'interdiffusion étant nécessaire pour pouvoir étudier adéquatement l'effet des nanostructures sur les performances des cellules solaires, une revue de littérature s'est imposée.

3.3.1 Revue de littérature : Interdiffusion P3HT-PCBM

Le phénomène d'interdiffusion entre les molécules de PCBM et de P3HT survient lors du dépôt de la deuxième couche à la tournette. En effet, il a été observé que le PCBM a tendance à s'infiltrer dans les régions amorphes du polymère lors de ce procédé [120, 124, 126, 127]. Ce phénomène est d'ailleurs accentué lorsqu'un recuit est effectué suite au dépôt : les deux couches ont tendance à s'entremêler [123, 124, 127]. Plusieurs facteurs peuvent avoir un impact sur cet effet : la masse moléculaire du P3HT [122, 128], la cristallinité du P3HT [117], la présence de solvant résiduel dans cette couche [117] et le type de solvant utilisé pour déposer cette couche [117, 129]. De plus, le phénomène d'interdiffusion est présent même lorsqu'un solvant orthogonal au P3HT est utilisé pour le dépôt du PCBM [130].

Dans le cadre de notre projet, il est essentiel de minimiser l'effet de l'interdiffusion afin d'être en mesure d'étudier une géométrie de nanostructure la plus parfaite possible. Autrement, l'interface nanostructurée pourrait se trouver à être déformée par l'interdiffusion. Cela réduirait la précision des résultats déterminant l'impact des nanostructures sur les performances photovoltaïques de cellules solaires. Certaines stratégies ont été élaborées afin de diminuer l'effet de l'interdiffusion P3HT-PCBM.

En premier lieu, un recuit du P3HT peut être effectué préalablement au dépôt de la couche de PCBM [117]. Le recuit a comme effet de réorganiser le polymère de manière plus compacte ou cristalline réduisant les voies d'entrée pour les molécules de PCBM.

En deuxième lieu, un lavage des molécules de P3HT peut être effectué, préalablement au dépôt de celui-ci, de manière à conserver uniquement les molécules de plus grande masse (chaînes plus longues) [122, 128]. Pour ce faire, il suffit de dissoudre le mieux possible le P3HT dans le solvant orthogonal qui sera utilisé avec le PCBM. Les molécules de P3HT de plus faible masse y seront dissoutes, alors que les molécules de plus grande masse précipiteront. Il suffit alors de récupérer le précipité pour obtenir un P3HT avec une masse moléculaire plus élevée. La couche de P3HT résultante de ce processus sera alors moins propice à se solubiliser dans le solvant orthogonal lors du dépôt de la couche de PCBM.

Finalement, une autre stratégie permettant de diminuer l'interdiffusion P3HT-PCBM est d'utiliser un solvant orthogonal pour le dépôt de la couche de PCBM dans lequel le P3HT est le moins soluble possible.

3.3.2 Dépôt de la couche de PCBM avec le dichlorométhane

Le concept de solvants orthogonaux est utilisé dans le domaine des semi-conducteurs organiques lorsque des couches de matériaux doivent être déposées de manière séquentielle

en minimisant leur interdiffusion [131]. Si le solvant utilisé pour déposer la deuxième couche de produit solubilise le matériau de la couche sous-jacente, les deux matériaux vont se mélanger pendant le processus. La structure résultante est alors plus semblable à une hétérojonction en volume (figure 1.2-A) qu'à l'hétérojonction bicouche recherchée [127, 130]. Pour l'étude des morphologies de type planaire ou nanostructuré, il est donc essentiel de sélectionner un solvant orthogonal adéquat afin d'éviter de mélanger la couche sous-jacente à la couche déposée.

Pour les cellules solaires de morphologie planaire fabriquées avec la combinaison P3HT-PCBM, le solvant orthogonal de référence est le dichlorométhane [23, 42, 62, 120, 122, 128, 129, 132]. En effet, aucun autre solvant orthogonal n'est mentionné dans la littérature d'après les recherches effectuées. Cependant, le dichlorométhane est un solvant dont certaines propriétés ne sont pas favorables au dépôt à la tournette. Tout d'abord, sa basse température d'ébullition (40 °C) fait en sorte que la solution n'est pas stable à l'intérieur de la pipette utilisée lors du dépôt. Dû à l'augmentation de la pression interne de la pipette suite à l'évaporation du solvant, le liquide s'écoule constamment hors de la pipette. Cela réduit la précision des mesures de volume lors du dépôt des solutions à la tournette. De plus, le solvant s'évapore rapidement lors de la rotation de la plaquette, ce qui génère une couche non uniforme de PCBM. D'autre part, le dichlorométhane a une mauvaise mouillabilité sur le P3HT, ce qui fait que très peu de PCBM demeure sur la plaquette suite au dépôt par enduction centrifuge.

Afin d'obtenir une couche adéquate pour les cellules solaires, l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de PCBM a été effectuée avec ce solvant. Cette couche doit être la plus uniforme possible afin de diminuer la variabilité des mesures qui seront effectuées lors de la caractérisation (chapitre 4). Pour contrer le problème de mouillage du dichlorométhane, plusieurs méthodes de dépôt ont été élaborées. Tout d'abord, la vitesse finale de rotation a été variée pour évaluer l'impact sur l'uniformité de la couche résultante. Ensuite, le temps d'accélération (RPM/s) a été réduit à zéro en déposant la solution sur la plaquette durant sa rotation (distribution dynamique) [133]. Les paramètres utilisés ainsi que les résultats préliminaires sont présentés dans la table 3.7.

Pour tous les tests, une quantité de 100 μL de solution de PCBM a été déposée avec une concentration de 10 mg/mL dans le dichlorométhane. Tel que mentionné précédemment, le problème de surpression dans l'embout de la pipette fait en sorte que la solution s'en écoule continuellement dès que celui-ci est retiré de l'éprouvette de la solution. Pour palier à ce problème, le volume de l'embout de la pipette doit être le plus petit possible (100 μL) afin que le diamètre du trou le soit également, ce qui réduit l'écoulement du liquide [133]. De

Table 3.7: Méthodes de dépôt de la couche de PCBM avec le dichlorométhane.

Test #	RPM/s (s)	RPM Final	Temps (s)	Observation visuelle
DCM 1	10	1000	90	Aucune couche visible
DCM 2	10	500	120	Couche visible, mais non uniforme
DCM 3	10	4000	40	Aucune couche visible
DCM 4	0	4000	40	Couche visible et assez uniforme
DCM 5	0	8000	40	Couche visible et la plus uniforme

plus, pour réduire davantage la taille du trou, le bout de la pipette peut être trempé une dizaine de secondes dans la solution de l'éprouvette avant son retrait. Le dichlorométhane va alors légèrement faire gonfler le plastique de l'embout de la pipette réduisant la taille du trou [133]. Le liquide est alors plus stable à l'intérieur de la pipette ; seule une pression manuelle peut l'en extraire. L'embout n'est cependant pas réutilisable à la suite de cette opération.

À la suite du dépôt, une inspection visuelle des plaquettes a permis d'évaluer le succès de l'opération. Bien que la couche de PCBM soit très mince, l'observation d'un changement de couleur dans les reflets à la surface des plaquettes permet de confirmer la présence de cette couche. On constate que tous les tests effectués en déposant la solution de PCBM avec une distribution statique (RPM/s non nul) ont donné de mauvais résultats. Effectivement, pour les tests effectués avec des vitesses de rotation de 1000 RPM et 4000 RPM (DCM 1 et 3), aucune couche de PCBM n'était observable à la suite du dépôt. Il semblerait que la solution soit expulsée de la surface durant l'augmentation de la vitesse de rotation dû au mauvais mouillage de la solution sur la couche de P3HT. Aussi, le dépôt effectué avec une vitesse finale de 500 RPM (DCM 2) a résulté en une couche de PCBM visible, mais fortement irrégulière. Le problème de cette méthode vient du fait que le produit ne se répartit pas assez rapidement sur la surface durant la rotation. Le solvant s'évapore très rapidement étant donné la basse température d'ébullition du dichlorométhane. On obtient donc une couche dont l'épaisseur est fortement dépendante de la distance par rapport au centre de rotation. Il faut donc utiliser une rotation plus rapide pour obtenir une couche uniforme en trouvant un moyen pour que la solution ne soit pas expulsée durant la phase d'accélération.

À cette fin, on utilise la technique de distribution dynamique (RPM/s nul) qui consiste à déposer la solution avec la pipette alors que la vitesse de rotation finale de l'échantillon

a été atteinte [133]. Les gouttes du produit sont déposées au centre de la plaquette en rotation à 4000 RPM et 8000 RPM (DCM 4 et 5) en maintenant la pipette à quelques centimètres au-dessus. Le résultat obtenu avec ces deux méthodes est bien meilleur qu'avec les trois précédentes. Dans les deux cas, une couche de PCBM est apparente à la surface des échantillons. Avec ce solvant, une vitesse de rotation de 8000 RPM donne la couche de PCBM la plus uniforme. Cependant, celle-ci a une apparence légèrement moins uniforme que les couches de PEDOT:PSS et P3HT déposées auparavant. Cet aspect pourrait donc être amélioré avec un solvant ayant une meilleure mouillabilité que le dichlorométhane sur le P3HT.

3.3.3 Recherche d'un meilleur solvant orthogonal avec la combinaison P3HT-PCBM

3.3.3.1 Sélection des solvants potentiels

L'objectif du projet étant d'étudier l'effet d'une interface P3HT-PCBM nanostructurée, il est essentiel que les couches soient uniformes et que l'interdiffusion des matériaux soit minimale pour avoir des résultats de qualité. Or, les résultats obtenus avec le dichlorométhane indiquent qu'un meilleur solvant orthogonal serait nécessaire afin d'obtenir une couche de PCBM encore plus uniforme. Celui-ci doit idéalement surpasser le dichlorométhane à deux niveaux. En premier lieu, le P3HT doit être moins soluble dans ce nouveau solvant que dans le dichlorométhane pour diminuer le phénomène d'interdiffusion [122]. En deuxième lieu, le solvant doit avoir une meilleure mouillabilité sur le P3HT que le dichlorométhane pour que la couche de PCBM soit plus uniforme [119]. La littérature étant limitée à ce sujet, des expériences ont dû être effectuées afin de trouver un solvant orthogonal répondant le mieux aux besoins du projet.

Tout d'abord, des solvants présentant une solubilité adéquate avec les deux matériaux ont été recherchés. Une étude effectuée par *Machui et al.* a permis de calculer théoriquement la solubilité de plusieurs solvants avec le P3HT et le PCBM [1]. La solubilité des matériaux a été évaluée avec une méthode de calcul basée sur les paramètres de solubilité de Hansen [134]. Ces paramètres peuvent être mesurés pour chaque produit expérimentalement. Il est ensuite possible d'utiliser ces paramètres avec un modèle développé par le Dr Charles M. Hansen pour estimer la solubilité entre deux substances. Les données présentées dans l'article de *Machui et al.* ont permis de sélectionner des solvants ayant une solubilité potentiellement meilleure que le dichlorométhane avec le P3HT et le PCBM. Un résumé des solvants sélectionnés dans cet article est présenté dans la table 3.8.

Les trois paramètres de Hansen (dispersion, polarité et liaison hydrogène) sont présentés

Table 3.8: Estimation théorique de la solubilité du P3HT et du PCBM dans divers solvants effectuée par *Machui et al.* [1].

Solvant	δ_D (MPa ^{1/2}) <i>Dispersion</i>	δ_P (MPa ^{1/2}) <i>Polarité</i>	δ_H (MPa ^{1/2}) <i>Liaison hydrogène</i>	Solubilité P3HT (mg/mL)	Solubilité PCBM (mg/mL)
Quinoline	20.5	5.6	5.7	0.1	54.8
2-Chlorophénol	19.0	5.5	13.9	0.1	112.0
Benzaldéhyde	19.4	7.4	5.3	0.1	20.8
Benzoate de benzyle	20.0	5.1	5.2	< 0.1	8.8
Aniline	20.1	5.8	11.2	< 0.1	16.5
Alcool benzylique	18.4	6.3	13.7	< 0.1	5.7
Cyclohexanone	19.2	6.3	3.3	0.2	23.6
Limonène	17.2	1.8	4.3	0.2	7.4
Bromoforme	20.0	5.0	7.0	1.5	> 150
Dichlorobenzène	18.3	7.7	2.8	14.7	42.1
Chlorobenzène	19.0	4.3	2.0	15.9	59.5

Table 3.9: Mesures expérimentales de la solubilité du P3HT et du PCBM selon la littérature.

Solvant	Solubilité P3HT (mg/mL)	Solubilité PCBM (mg/mL)
Dichlorobenzène	37,1 [135] ; 30 [136]	35,9 [135] ; >50 [136]
Chlorobenzène	33,8 [135] ; 30 [136]	39,4 [135] ; >50 [136]
2-Chlorophénol	<0,1 [135]	128,3 [135]
Dichlorométhane	0,4 [137]	<10 [128] ; 16 [138]

pour chaque solvant respectif, ainsi que la solubilité prévue avec le P3HT et le PCBM. Les solubilités estimées théoriquement ont pu être comparées avec des valeurs expérimentales provenant de la littérature afin d'évaluer la fiabilité des résultats de cet article. Les mesures expérimentales de solubilité sont présentées dans la table 3.9.

Les solubilités calculées dans l'article de *Machui et al.* ont pu être comparées à des valeurs expérimentales pour le dichlorobenzène, le chlorobenzène et le 2-chlorophénol. Pour les deux premiers solvants, la solubilité calculée théoriquement pour le P3HT est environ 50% inférieure aux mesures expérimentales. La solubilité théorique du PCBM dans le chlorobenzène et le dichlorobenzène est respectivement 25% plus élevée et 2% plus basse

que les valeurs expérimentales. Avec le 2-chlorophénol, la solubilité calculée théoriquement pour le P3HT est essentiellement identique à la donnée expérimentale, tandis qu'elle est 15% inférieure à la valeur expérimentale pour le PCBM. Les écarts entre valeurs expérimentales et théoriques étant relativement faibles, les résultats présentés dans les travaux de *Machui et al.* peuvent donc servir de point de départ dans la recherche de solvants orthogonaux. Cependant, les solvants présentant une solubilité semblable à celle du dichlorométhane dans la table 3.9 ne peuvent pas être éliminés d'entrée de jeu. Tous les solvants de cette table doivent donc être testés expérimentalement à l'exception du dichlorobenzène et du chlorobenzène.

Afin d'évaluer les capacités de mouillage des solvants de la liste, une analyse de leurs propriétés a été effectuée. La mouillabilité d'un liquide sur un solide peut être quantifiée à l'aide des angles de contact. Il est théoriquement possible de prévoir les angles de contact d'un liquide sur un solide à partir de la loi de Young (équation 1.2). Cependant, cette formule comporte quatre inconnus : l'angle de contact, la tension superficielle liquide-vapeur, la tension superficielle solide-vapeur et la tension superficielle liquide-solide. Cette dernière tension superficielle est difficilement retrouvable étant donné qu'elle dépend de la combinaison de matériaux liquide-solide. En revanche, la relation de Zisman, généralement valide pour les solides de basses tensions superficielles, indique que les angles de contact d'un liquide sur un solide varient linéairement en fonction de la tension superficielle du liquide [139]. Celle-ci s'écrit

$$\cos(\theta) = 1 + b \cdot (\gamma_C - \gamma_{LV}) \quad (3.1)$$

où θ est l'angle de contact du liquide, b est une constante dépendante du solide, γ_C est la tension superficielle critique, également dépendante du solide, et γ_{LV} la tension superficielle du liquide. Le P3HT étant un matériau de basse tension superficielle [96], cette relation peut donc être utilisée comme critère de sélection des solvants afin d'améliorer le mouillage sur cette couche de matériau. Pour ce faire, les angles de contact formés par le solvant doivent être plus bas qu'avec le dichlorométhane.

Selon cette formule, un liquide ayant une tension superficielle plus basse obtiendrait de plus petits angles de contact sur le P3HT et, ainsi, une meilleure mouillabilité. La tension superficielle des solvants orthogonaux potentiels peut donc être utilisée comme critère de sélection. Les propriétés des solvants provenant de la liste extraite de l'article de *Machui et al.* ont été retrouvées dans des bases de données de produits chimiques TOXNET du *U.S. National Library of Medicine* [2]. Certaines propriétés jouant un rôle sur la mouillabilité des solvants sont présentées à la table 3.10.

Table 3.10: Propriété des solvants orthogonaux potentiels pour la fabrication de cellules solaires bicouches selon [2].

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Densité (g/mL)	Tension de surface (mN/m)	Viscosité dynamique (cP)
Quinoline	237,7	1,09	45	3
2-Chlorophénol	174,9	1,26	40,5	3,58
Benzaldéhyde	179	1,05	39,6	1,32
Benzoate de benzyle	323,5	1,11	26,6	8,29
Aniline	184,1	1,02	42,1	4,35
Alcool benzylique	205,3	1,04	39	5,47
Cyclohexanone	155,6	0,94	35,1	2,2
Limonène	176	0,84	26	0,9
Bromoforme	149,1	2,88	41,5	1,89
Dichlorométhane	40	1,33	28,1	0,43

3.3.3.2 Expérimentation des solvants potentiels

À partir des données de la table 3.10, deux solvants ont été identifiés pour être testés expérimentalement. Selon l'équation 3.1, les solvants ayant une tension superficielle inférieure à celle du dichlorométhane devraient offrir un meilleur mouillage que ce dernier sur le P3HT. Les deux solvants dans la liste qui respectent cette condition sont : le limonène et le benzoate de benzyle. Les angles de contact des solvants ont été mesurés pour évaluer leur mouillabilité sur le P3HT. Les produits utilisés dans l'expérience provenaient des compagnies *Acros Organics* et *Sigma Aldrich*.

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre. Les vapeurs de plusieurs des solvants pouvant être nocives pour la santé, le goniomètre a dû être placé sous une hotte durant l'expérience. Pour chaque solvant, cinq gouttes furent déposées une plaquette de P3HT afin de calculer la moyenne des angles de contact. Pour chaque goutte, les angles de contact de droite et de gauche ont été mesurés afin de diminuer l'erreur reliée à l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe de gravité. La moyenne des angles de contact mesurés pour chaque solvant est présentée sur le graphique de la figure 3.9.

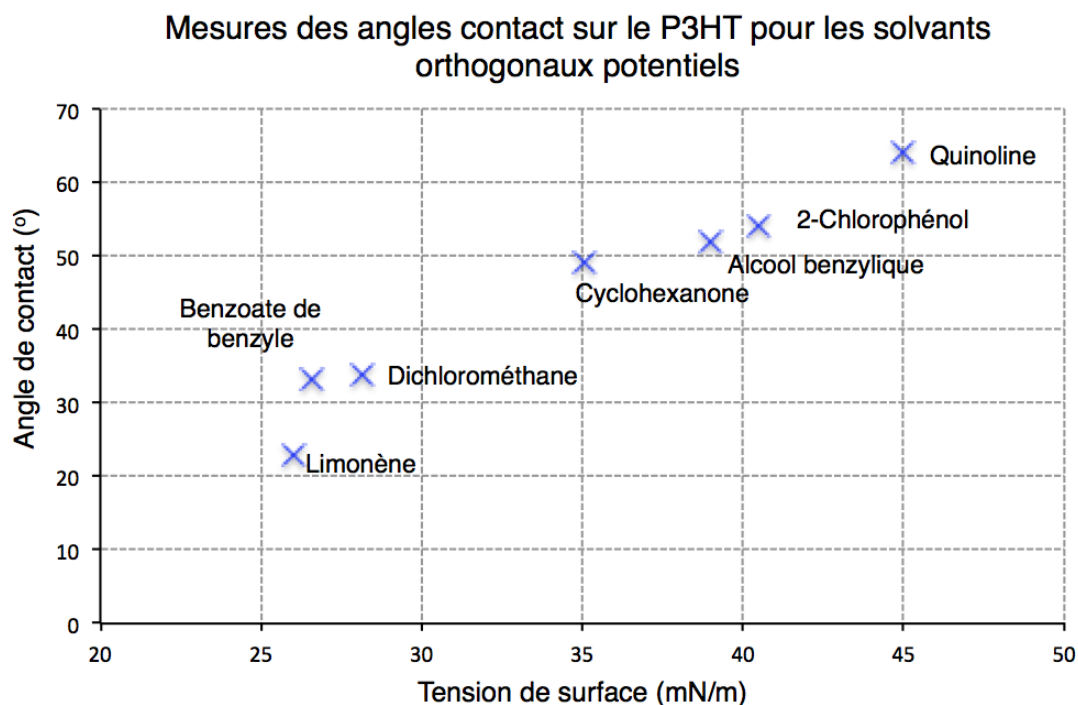


Figure 3.9: Angles de contact des solvants orthogonaux potentiels mesurés sur une couche de P3HT.

Les résultats démontrent que les deux solvants identifiés à l'aide de la relation de Zisman présentent effectivement des angles de contact plus bas que le dichlorométhane sur le P3HT. Cela indique que cette relation est valide avec le P3HT. Le solvant ayant obtenu les angles de contact les plus bas est le limonène avec 23° comparativement à 34° pour le dichlorométhane. Ce solvant a donc été sélectionné pour poursuivre les tests. D'autre part, tous les solvants testés ont démontré une faible solubilité sur la couche de P3HT, à l'exception du bromoforme qui l'a immédiatement dissoute. On peut donc constater que les estimations théoriques de solubilité effectuées par *Machui et al.* étaient fiables en général.

Ensuite, la solubilité du P3HT et du PCBM fut évaluée visuellement pour le limonène et le dichlorométhane afin de comparer l'orthogonalité des solvants avec ces matériaux. Pour ce faire, une méthode itérative a été utilisée. Afin d'évaluer la solubilité d'un matériau dans un solvant, une solution de départ sursaturée est tout d'abord préparée dans une éprouvette. Une petite quantité de solvant est ensuite ajoutée par itération jusqu'à la dissolution complète du matériau. À chaque itération, l'éprouvette est refermée et brassée afin d'uniformiser la solution. Avec le P3HT, les solutions ont été sonifiées afin d'accélérer la dissolution. La

Table 3.11: Solubilité du P3HT et du PCBM dans le limonène et le dichlorométhane.

Solubilité (mg/mL)	PCBM	P3HT
Limonène	~12	<0,05
Dichlorométhane	~12	<0,05

concentration atteinte est alors une approximation de la solubilité du matériau dans le solvant. Les résultats obtenus avec les quatre combinaisons de produits sont présentés à la table 3.11.

On observe dans la table 3.11 que le PCBM a une solubilité comparable dans les deux solvants. Cependant, pour le P3HT, le point de dissolution complète n'a pas pu être atteint avec la quantité de solvant qui était disponible. Il n'a donc pas été possible d'identifier le solvant le plus orthogonal avec la combinaison P3HT/PCBM par ce test. La figure 3.10 montre toutefois la couleur des solutions sursaturées au P3HT obtenues avec les deux solvants. On peut voir que la couleur de la solution à base de dichlorométhane est légèrement plus foncée que celle à base de limonène, laissant croire que sa concentration est plus élevée. Cependant, cette observation à elle seule n'est pas suffisante pour pouvoir tirer une conclusion quant à la solubilité du P3HT dans les deux solvants. L'orthogonalité des solvants devra donc être évaluée en mesurant directement le niveau d'interdiffusion P3HT/PCBM sur des plaquettes fabriquées avec chaque solvant (voir section 4.1.3). Ainsi, le solvant avec lequel le PCBM diffuse le moins dans la couche de P3HT pourra être considéré comme le meilleur solvant orthogonal. Les résultats de ces expériences démontrèrent que le limonène mène effectivement à une moins grande interdiffusion P3HT-PCBM que le dichlorométhane.

En bref, on peut considérer le limonène comme un solvant orthogonal avec la combinaison de matériaux PCBM-P3HT. Ce nouveau solvant est meilleur que le dichlorométhane au niveau de la mouillabilité sur la couche de P3HT. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer dans quel solvant le P3HT est le moins soluble. En effet, les deux présentaient une très faible solubilité. Le limonène est donc un solvant qui peut être utilisé pour le dépôt de la couche de PCBM sans dissoudre de manière significative la couche de P3HT. D'autre part, on peut confirmer que les solubilités calculées théoriquement par *Machui et al.* sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. En effet, un seul solvant sur douze, le bromoforme, s'est avéré dissoudre le P3HT lors des tests d'angles de contact. Tous



Figure 3.10: Photographie de deux solvants orthogonaux sursaturés avec du P3HT. À gauche: Limonène. À droite: Dichlorométhane.

les autres ont démontré une faible solubilité avec ce matériau. La méthode des paramètres de Hansen est donc un bon moyen pour identifier des solvants orthogonaux potentiels avec la combinaison de matériaux P3HT-PCBM.

3.3.4 Dépôt de la couche de PCBM avec le limonène

Afin d'évaluer la qualité de la fabrication des cellules solaires avec le nouveau solvant orthogonal, le limonène, des couches de PCBM ont été déposées sur des plaquettes de P3HT avec celui-ci. Tout d'abord, une optimisation des paramètres de dépôt à la tournette a dû être effectuée avec ce solvant. Les combinaisons de paramètres présentées dans la table 3.12 ont été testées avec une solution de 10 mg/mL de PCBM dans le limonène. Pour chaque dépôt, 120 μ L de solution a été déposé sur la plaquette de P3HT de manière à la recouvrir entièrement. À noter qu'il est très important de ne pas déposer une solution sursaturée à la tournette pour obtenir une couche uniforme. En effet, ceci laisse des agrégats de matériau dispersés à la surface de l'échantillon suite au dépôt.

Lors du dépôt de la couche de PCBM avec le limonène, on constate que certains problèmes liés à l'utilisation du dichlorométhane ne sont plus présents. En effet, le phénomène d'écoulement de la solution de l'embout de la pipette ne survient pas avec ce nouveau solvant. Cela facilite le dépôt de la solution sur la plaquette et augmente la précision de

Table 3.12: Méthodes de dépôt de la couche de PCBM avec le limonène.

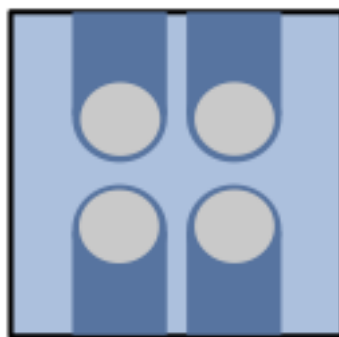
# Test	RPM/s (s)	RPM Final	Temps (s)	Observation
Limo 1	10	1000	90	Couche mince et uniforme
Limo 2	10	500	180	Couche visible, mais non uniforme
Limo 3	10	2000	70	Couche inapparente
Limo 4	0	1000	90	Couche visible, mais non uniforme
Limo 5	0	2000	90	Couche la plus uniforme, mais très mince

la quantité déposée. Également, la mouillabilité du produit sur le P3HT est améliorée, tel que prévu par les mesures d'angles de contact, ce qui facilite la répartition de la solution sur la plaquette.

Visuellement, les couches de PCBM obtenues avec le limonène sont plus uniformes qu'avec le dichlorométhane. Cette uniformité rend l'observation de la couche plus difficile. Cependant, il est possible d'observer un changement de couleur sur les reflets de la plaquette en l'orientant vers une source lumineuse. Des mesures d'épaisseur seront présentées à la section 4.1.1 afin de comparer de manière quantitative les différentes méthodes de dépôt.

3.4 Dépôt des cathodes en aluminium

Pour finaliser la fabrication des cellules solaires, quatre électrodes en aluminium sont déposées sur chaque plaquette au-dessus la couche de PCBM selon le patron de la figure 3.11. Ces électrodes vont permettre de mesurer les performances photovoltaïques des cellules solaires à l'aide d'un simulateur solaire (section 4.2).

**Figure 3.11: Patron des électrodes en aluminium déposées par évaporation thermique**

Les électrodes en aluminium sont déposées à l'aide d'un évaporateur thermique. Un masque est disposé sur les plaquettes afin d'obtenir le patron de la figure 3.11. Le dépôt s'effectue dans une enceinte hermétique sous vide à 3E-6 mbars. Les échantillons sont orientés vers la source d'aluminium qui contient un creuset rempli de granulés. L'aluminium est chauffé par effet joule à l'aide d'un courant électrique. Des particules d'aluminium sont alors évaporées, puis vont diffuser dans l'enceinte pour aller se déposer sur les échantillons. Ainsi, le flux de l'évaporation est contrôlé de manière à obtenir une couche d'environ 100 nm d'aluminium formant les électrodes.

Chapitre 4

CARACTÉRISATION DES CELLULES SOLAIRES

Les cellules solaires organiques fabriquées avec la méthodologie décrite au chapitre précédent ont été caractérisées à la suite de chacune des étapes de fabrication. Tout d’abord, la morphologie des couches résultantes du procédé de fabrication a été mesurée au profilomètre et au MEB. Ensuite, l’interdiffusion entre les couches de PCBM et P3HT a été évaluée au SIMS. Finalement, les performances photovoltaïques des cellules ont été mesurées à l’aide d’un simulateur solaire. Ces mesures ont démontré que les cellules solaires à morphologie nanostructurée présentent une efficacité 2,3 fois supérieure aux cellules à morphologie plane.

4.1 *Morphologie des couches*

Afin de caractériser la morphologie des couches déposées, l’épaisseur et l’uniformité de celles-ci ont été évaluées par profilométrie. Également, des images nanométriques de la surface des couches de P3HT ont été prises au microscope électronique à balayage (MEB) afin de mesurer les dimensions des nanostructures générées suite aux nanoimpressions. Finalement, le phénomène d’interdiffusion entre les couches de P3HT et de PCBM a pu être quantifié avec la spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (*TOF-SIMS* en anglais).

4.1.1 *Épaisseur et uniformité*

4.1.1.1 *Méthodologie des mesures d’épaisseur*

L’épaisseur et l’uniformité des couches minces peuvent être mesurées à l’aide de plusieurs techniques d’analyse de surface. On peut utiliser, par exemple, l’ellipsométrie, la profilométrie, ou encore, la microscopie à force atomique (AFM). Dans le cadre de ce projet, des mesures au profilomètre ont été suffisantes. Cet instrument avait été utilisé pour mesurer la rugosité de l’aluminium lors de la fabrication des moules à nanoimpression. Ici, on l’utilise uniquement pour mesurer l’épaisseur des couches de matériau. L’uniformité des couches est évaluée en comparant l’épaisseur des couches à plusieurs endroits.

Pour mesurer l’épaisseur d’une couche mince, il suffit de faire un trait sur celle-ci à l’aide

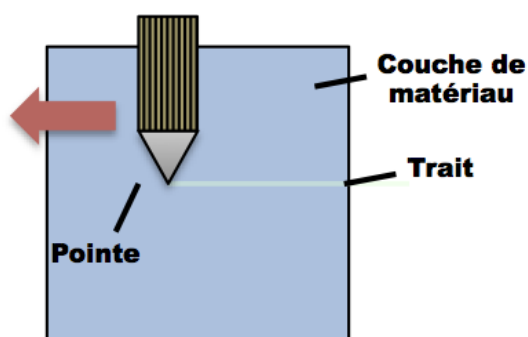


Figure 4.1: Schéma d'un trait sur un échantillon pour mesurer l'épaisseur d'une couche de matériau.

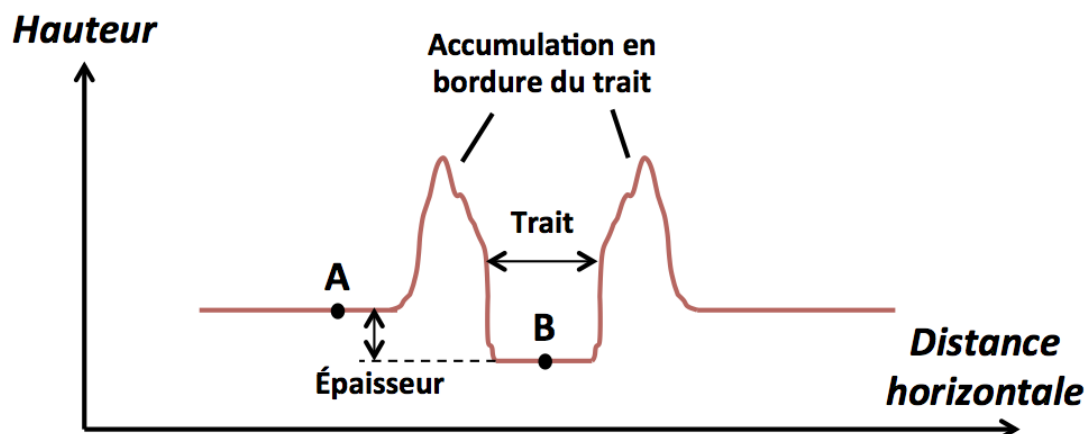


Figure 4.2: Schéma du profil d'un trait sur une couche mince. A: Point de référence pour la hauteur de la couche. B: Point de référence pour la hauteur du substrat.

d'un objet pointu de manière à exposer le substrat sur une fine ligne [140], tel qu'illustré à la figure 4.1. Ensuite, des mesures au profilomètre sont effectuées perpendiculairement à ce trait afin d'obtenir son profil. La figure 4.2 montre un profil typique obtenu avec cette technique. L'épaisseur de la couche peut ainsi être calculée en soustrayant la hauteur de la couche de la hauteur du substrat. À noter que le point de référence choisi pour mesurer la hauteur de la couche ne doit pas être trop près de la bordure du trait, car une accumulation de matériau est présente à cet endroit suite au passage de l'objet pointu.

Les cellules solaires fabriquées avec le procédé du chapitre 3 ont cinq couches de matériaux superposées : l'ITO, le PEDOT:PSS, le P3HT, le PBCM et l'aluminium. L'épaisseur de ces cinq couches a donc dû être caractérisée. Étant donné que les couches d'aluminium

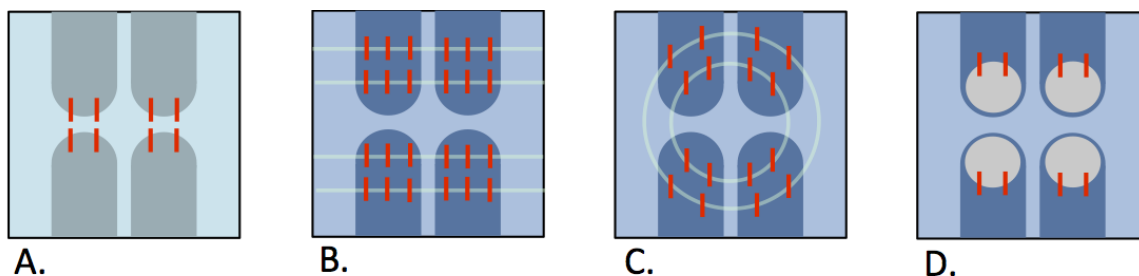


Figure 4.3: Schéma des points de mesure sur les plaquettes au profilomètre. A: Points de mesure sur la couche d'ITO. B: Points de mesure avec le patron de traits perpendiculaires. C: Points de mesure avec le patron de traits circulaires. D: Points de mesure sur la couche d'aluminium.

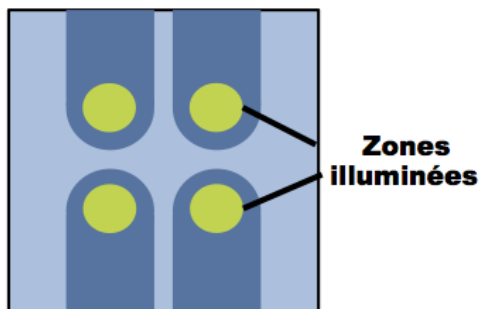


Figure 4.4: Schéma des zones illuminées sur les plaquettes durant les mesures au simulateur solaire.

et d'ITO sont déposées à l'aide d'un masque, il n'est pas nécessaire de faire un trait sur ces couches pour en mesurer l'épaisseur. La mesure est alors effectuée en bordure de la couche déposée pour obtenir un profil semblable à une fonction échelon.

La figure 4.3 illustre en rouge la position des mesures effectuées sur les échantillons à l'aide du profilomètre pour les différentes couches de matériaux. Pour les couches d'ITO et d'aluminium (figure 4.3 A et D), huit mesures par échantillon sont prises pour mesurer leur épaisseur. Les points de mesure sont alors choisis de manière à être le plus prêt possible des zones sur lesquelles les performances photovoltaïques des cellules seront mesurées. Tel qu'illustré à la figure 4.4, ces zones sont situées au centre de la partie arrondie des électrodes d'ITO et ont un diamètre d'environ 3 mm. Le procédé de mesures photovoltaïques sera décrit à la section 4.2.

Pour les couches de PEDOT:PSS, de P3HT et de PCBM, la variabilité des mesures d'épaisseur est plus grande qu'avec les couches d'ITO et d'aluminium. Étant donné que

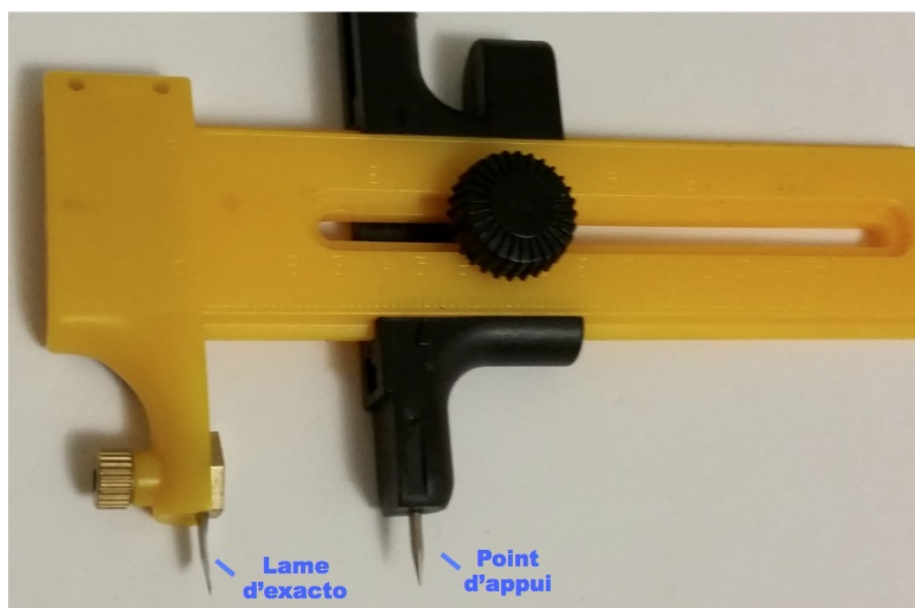


Figure 4.5: Photographie d'un couteau rotatif sur compas.

des traits doivent être faits sur ces couches pour en évaluer l'épaisseur, cela augmente l'incertitude des résultats. Un plus grand nombre de mesures est donc nécessaire pour avoir une moyenne représentative. En effet, la méthode et l'endroit choisis pour faire les traits et les mesures sont importants pour obtenir des résultats exacts et précis. Deux méthodes ont été développées afin de mesurer les épaisseurs sur ces couches: la méthode des traits perpendiculaires et la méthode des traits circulaires.

La première méthode utilisée consiste à faire des traits perpendiculaires aux électrodes d'ITO à l'aide du bout d'une pincette et d'une règle (figure 4.3 B). Les lignes sont tracées à 5 mm, 7 mm, 11 mm et 13 mm à partir du bas des plaquettes. Vingt-quatre (24) mesures sont ensuite prises sur ces traces au-dessus de la couche d'ITO. Comme il sera présenté dans la section suivante, la variabilité des mesures recueillies avec cette méthode a nécessité qu'une deuxième méthode de traçage soit développée. Une hypothèse concernant cette variabilité est la présence d'une dépendance entre l'épaisseur des couches de matériau et la distance par rapport au centre de rotation des plaquettes lors du dépôt à la tournette. Une solution à ce problème est d'utiliser un trait circulaire centré au milieu de la plaquette (figure 4.3 C). De cette façon, on élimine des mesures la dépendance potentielle de l'épaisseur sur la distance par rapport au centre de la plaquette.

Les traits circulaires de la deuxième méthode ont été effectués à l'aide d'un couteau rotatif sur compas (figure 4.5). Cet instrument, muni d'une lame d'exacto, est habituelle-

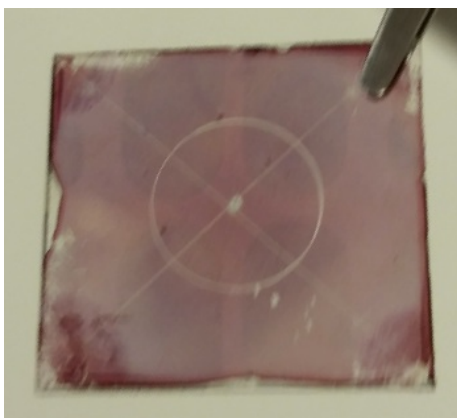


Figure 4.6: Photographie d'un trait circulaire interne tracé sur une couche de P3HT.

ment utilisé pour couper du papier ou du tissu en forme de cercle. Afin d'immobiliser la pointe du compas servant de point de pivot, il suffit de graver préalablement un trou au centre de l'échantillon à l'aide d'un cordon à pointe de diamant. La plaquette est ensuite tournée délicatement sur elle-même en appliquant une pression avec l'outil. Deux cercles sont dessinés sur chaque échantillon avec des rayons de 5 mm et de 7 mm par rapport au centre de la plaquette. Seize mesures d'épaisseur sont alors effectuées aux emplacements illustrés à la figure 4.3 C. Les mesures d'épaisseur obtenues sur les deux cercles pourront ainsi être comparées afin d'évaluer l'uniformité des couches et de valider la dépendance de l'épaisseur sur la distance par rapport au centre de la plaquette. Une photographie d'une plaquette de P3HT ayant un trait circulaire est présentée à la figure 4.6.

D'autre part, il a été observé que le patron de la couche d'ITO pouvait créer un relief au travers des couches de matériau déposées au-dessus. Autrement dit, la forme des électrodes d'ITO peut se propager en surface si une quantité insuffisante de matériau est déposée sur l'ITO. Cela est potentiellement défavorable aux nanoimpressions étant donné que la pression exercée durant l'opération est moins uniforme sur l'échantillon [58]. De plus, le relief causé par le patron d'ITO peut endommager le moule en créant une empreinte dans celui-ci.

Des mesures ont donc été réalisées afin de quantifier l'effet du relief des électrodes sur les couches de matériaux. Pour ce faire, des mesures d'épaisseur du relief ont été recueillies sur les couches de PEDOT:PSS et P3HT aux mêmes points que les mesures prises sur la couche d'ITO (figure 4.3 A). Ainsi, l'épaisseur moyenne du relief des électrodes a pu être calculée en fonction de l'épaisseur des couches déposées par-dessus.

Table 4.1: Comparaison des mesures d'épaisseur obtenues avec la méthode des traits perpendiculaires et la méthode des traits circulaires.

Couches mesurées	Méthode des traits circulaires		Méthode des traits perpendiculaires	
	Épaisseur du cercle interne (nm)	Coefficient de variation	Épaisseur du cercle interne (nm)	Coefficient de variation
PEDOT:PSS + P3HT 10 mg/mL	127 ± 6	0,05	118 ± 7	0,06
PEDOT:PSS + P3HT 15 mg/mL	176 ± 8	0,05	144 ± 15	0,1
PEDOT:PSS + P3HT 20 mg/mL	207 ± 7	0,03	202 ± 18	0,09

4.1.1.2 Mesures d'épaisseur au profilomètre

Les mesures d'épaisseur de la couche d'ITO ont été effectuées au profilomètre selon le schéma de la figure 4.3 A. Huit mesures ont été prises sur deux plaquettes d'ITO provenant de la compagnie *Colorado Concept Coatings LLC* après avoir subi un nettoyage (section 3.1). Toutes les plaquettes provenant de cette compagnie ont, en théorie, une épaisseur semblable d'ITO à leur surface. L'épaisseur moyenne de la couche d'ITO mesurée au profilomètre est de 130 nm. La rugosité moyenne obtenue pour cette couche était de 4 nm. Également, l'épaisseur de la couche d'aluminium déposée au-dessus des couches de matériaux organiques par évaporation thermique était de 100 nm.

Les mesures d'épaisseur des couches de matériaux organiques ont été effectuées à l'aide de la méthode des traits circulaires (figure 4.3 C) et la méthode des traits perpendiculaires (figure 4.3 B). Le dépôt des matériaux a été effectué selon les procédés décrits au chapitre 3. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes de mesures pour les couches superposées de PEDOT:PSS et P3HT est présentée à la table 4.1. Ensuite, les épaisseurs de toutes les couches fabriquées pour le projet ont été mesurées avec la méthode des traits circulaires. Ces résultats sont présentés à la table 4.2.

Le P3HT est déposé en variant la concentration des solutions afin d'obtenir des couches de différentes épaisseurs. En comparant les mesures d'épaisseur obtenues avec les deux méthodes de traits, on constate que les coefficients de variation sont environ 50% plus bas avec la méthode des traits circulaires. Cela signifie que les mesures sont plus précises avec cette méthode que la méthode des traits perpendiculaires, fréquemment utilisée en labora-

Table 4.2: Épaisseur des couches de matériau déposées à la tournette mesurée avec la méthode des traits circulaires.

Couche	Épaisseur du cercle interne (nm)	Épaisseur du cercle externe (nm)	Épaisseur du relief des électrodes (nm)
PEDOT:PSS	50 ± 5	46 ± 5	121 ± 6
P3HT 5 mg/mL	23 ± 6	19 ± 5	117 ± 3
P3HT 10 mg/mL	77 ± 6	69 ± 8	124 ± 9
P3HT 15 mg/mL	126 ± 8	110 ± 16	133 ± 13
P3HT 20 mg/mL	157 ± 7	131 ± 17	124 ± 9
P3HT 30 mg/mL	275 ± 20	257 ± 11	105 ± 8
PCBM DCM 4	51 ± 4	-	-
PCBM DCM 5	24 ± 3	-	-
PCBM Limo 1	24 ± 18	-	-
PCBM Limo 5	14 ± 12	-	-

toire [141]. D'autre part, les épaisseurs mesurées avec la méthode des traits circulaires sont en moyenne 10% supérieures à celles mesurées avec l'autre méthode. Étant donnée que les cercles internes passent au centre des zones d'illumination pour les tests photovoltaïques, les mesures à cet endroit sont plus représentatives de l'épaisseur réelle des couches des cellules solaires. On peut donc considérer que l'utilisation de la méthode des traits circulaires permet d'obtenir des mesures d'épaisseurs plus exactes et précises que celles effectuées avec la méthode des traits perpendiculaires. Les épaisseurs de référence des couches de matériau seront donc basées sur la méthode de traits circulaires.

Les résultats de ces mesures sont présentées à la table 4.2. Les épaisseurs ont été calculées en soustrayant la somme des épaisseurs des couches subjacentes aux mesures effectuées afin d'obtenir la valeur de la couche mesurée. Par exemple, pour calculer l'épaisseur de la couche de P3HT 10 mg/mL, on soustrait l'épaisseur de la couche de PEDOT:PSS, soit 50 nm, de la moyenne des mesures effectuées sur les deux couches superposées, soit 127 nm. Ainsi, on obtient 77 nm d'épaisseur pour la couche de P3HT 10 mg/mL. Pour cette raison, les écarts types calculés pour les couches de petites épaisseurs sont élevés par rapport à la moyenne, car les mesures sont effectuées sur des couches plus épaisses.

On observe cependant un écart type beaucoup trop élevé pour les couches de PCBM déposées avec le limonène (coefficient de variation de 80%). Cette valeur n'est pas représentative de l'uniformité normale de la couche déposée avec ce solvant. Le coefficient de variation élevé résulte d'un problème expérimental lié à la saturation de la solution de PCBM, ce qui produit des agrégats à la surface. Tel que mentionné à la section 3.3.4, il est important que les solutions déposées à la tournette ne soient pas saturées pour éviter ce genre de problème. Il n'est donc pas possible de comparer l'uniformité des couches de PCBM entre les deux types de solvants utilisés. Autrement, l'uniformité aurait pu être évaluée en calculant le coefficient de variation des couches fabriquées avec chaque solvant. Or, les plaquettes fabriquées pour les mesures d'épaisseurs avec le limonène ont donc un écart type trop grand, ce qui rend cet indicateur d'uniformité inutilisable. Néanmoins, les valeurs moyennes d'épaisseur peuvent être utilisées comme référence de faible précision.

La table 4.2 présente également les mesures d'épaisseur du relief des électrodes d'ITO qui persiste au travers des couches de matériaux organiques déposées au-dessus. En effet, la présence de ce relief n'est pas idéale pour les nanoimpressions étant donné qu'on cherche à faire un contact entre deux surfaces parfaitement plane. On se serait attendu à ce que les couches de matériaux déposées sur l'ITO aient tendance à faire disparaître ce relief avec l'augmentation de leur épaisseur [119]. On constate cependant qu'il n'y a pas de relation claire entre le relief mesuré et l'épaisseur des couches de matériaux couvrant l'ITO. On peut supposer qu'en ajoutant des couches de matériaux encore plus épaisse, le relief d'ITO finirait par disparaître. Cependant, pour les besoins du projet, la couche de P3HT déposée se devait de ne pas être trop épaisse afin de ne pas réduire les performances des cellules solaires en dessous du seuil mesurable (voir section 4.2). Effectivement, l'épaisseur optimale de la couche de P3HT serait de 100 nm pour les cellules solaire P3HT:PCBM [21, 38, 39]. Les tests de nanoimpressions ont donc été effectués sur des couches de P3HT d'au plus 275 nm (30 mg/mL) d'épaisseur.

Finalement, les résultats présentés dans la table 4.2 permettent de confirmer la dépendance de l'épaisseur des couches déposées à la tournette avec la distance par rapport au centre de rotation du substrat. En effet, on constate que les valeurs moyennes d'épaisseur effectuées sur les cercles internes sont 11% supérieures aux mesures effectuées sur les cercles externes. Cela signifie que l'épaisseur des couches de matériaux déposés à la tournette a tendance à diminuer avec la distance par rapport au centre de rotation.

Ce phénomène peut effectivement générer des problèmes de contact entre le moule et les échantillons lors des nanoimpressions. Cependant, comme il sera discuté à la section 4.1.2, l'utilisation de moules déformables peut compenser les irrégularités de surface présentes sur

les éléments en contact. D'autre part, cette dépendance démontre l'importance d'effectuer les mesures d'épaisseurs aux endroits significatifs pour l'étude menée ; en l'occurrence, les zones d'illumination pour les tests de performances photovoltaïques. Également, les mesures effectuées sur les traits circulaires permettent d'éliminer la dépendance de l'épaisseur sur la distance par rapport au centre, et donc, d'obtenir des résultats plus exacts et précis.

Bref, grâce aux résultats obtenus, il a été possible d'établir la relation entre l'épaisseur des couches de P3HT et PCBM avec la concentration de leur solution initiale. De plus, la méthode des traits circulaires, développée pour augmenter l'exactitude des mesures d'épaisseur, s'avère meilleure à ce niveau que la méthode des traits perpendiculaires, communément utilisée pour les mesures d'épaisseur au profilomètre [119]. En effet, la dépendance de l'épaisseur des couches avec la distance par rapport au centre de rotation de l'échantillon fait en sorte que la méthode des traits perpendiculaires perd de la précision. Pour une plus grande précision et exactitude des mesures d'épaisseur sur les couches déposées à la tournette, celles-ci doivent être effectuées sur un trait circulaire traversant la région d'intérêt de l'échantillon.

4.1.2 Morphologie des nanostructures

Les échantillons de P3HT ayant subi des nanoimpressions avec les différents montages de la section 3.2.2 ont été inspectés au MEB afin de valider le succès de l'opération. Les difficultés liées au processus de nanoimpression ont fait en sorte que cette étape nécessite de nombreux essais. Ainsi, les résultats présentés dans cette section sont regroupés par montage afin de mettre l'accent sur les conditions les plus importantes pour le succès des nanoimpressions. Le montage E, constitué d'un système d'assemblage de plaquettes, s'est démontré le plus performant pour réaliser cette opération. Les performances photovoltaïques de certaines cellules solaires fabriquées avec ce montage ont pu, par la suite, être mesurées à l'aide d'un simulateur solaire. Les résultats de ces tests, présentés à la section 4.2, ont démontré que les nanostructures imposées par le processus de nanoimpression améliorent les performances des cellules solaires organiques.

Les matériaux organiques ont tendance à se charger lors de leur observation au MEB [142]. L'image se brouille rapidement ce qui rend l'observation des structures nanométriques plus difficile. Pour éliminer cet effet, on évapore une mince couche de métal à la surface des échantillons. Ceci va permettre aux charges provenant du canon à électron du MEB de se répartir sur la surface. Ainsi, les images demeurent claires pour une plus longue période de temps durant l'observation. À cette fin, une couche de 3 nm à 5 nm d'or est évaporée par pulvérisation cathodique sur chaque échantillon de P3HT nanoimprimé. La surface

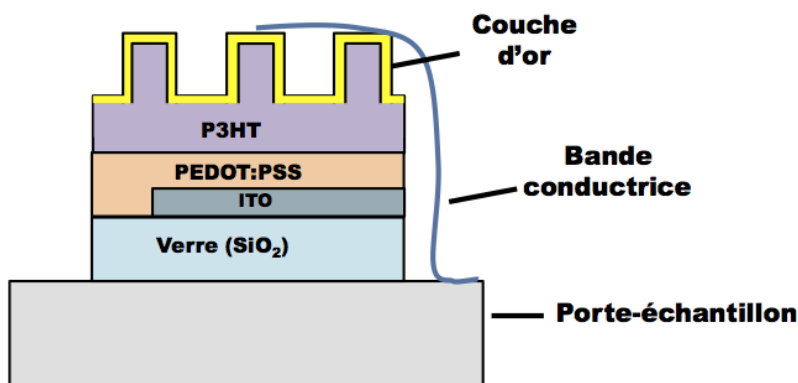


Figure 4.7: Schéma des échantillons nanostructurés lors de l'observation au MEB.

de l'échantillon observé est ensuite reliée à la masse électrique du MEB en la connectant au porte-échantillon à l'aide d'une bande de ruban adhésif conductrice, tel qu'illustré à la figure 4.7.

Au chapitre 3, les tests de nanoimpression ont été classés en fonction de la concentration de la solution de P3HT déposée, de la température, de la pression exercée ainsi que de la morphologie des moules utilisés. À partir des résultats présentés à la table 4.2, la concentration des solutions de P3HT déposées à la tournette a pu être convertie en épaisseur.

Montage A : Poids en aluminium

Le premier montage utilisé pour les nanoimpressions était constitué d'un bloc de 5 kg en aluminium disposé sur l'empilage à compresser dans une étuve à vide (figure 3.3). La pression appliquée sur l'empilage est alors de 130 kPa. Les résultats obtenus à l'aide de ce montage étaient peu convaincants. En effet, plusieurs difficultés liées à l'utilisation du montage ont été rencontrées. Le premier défi avec ce montage est le positionnement du bloc d'aluminium d'environ 15 cm par 15 cm sur l'empilage du moule et de l'échantillon à imprimer qui est de 2 cm par 1,8 cm de surface et de 1 mm de hauteur. Le bloc peut donc facilement se trouver à être appuyé de biais sur l'empilage, ce qui fait que la majeure partie de l'échantillon ne subit aucune pression par le poids. Le bloc doit être parfaitement centré en équilibre sur l'empilage pour que la pression exercée soit uniforme, ce qui est difficilement réalisable dans l'espace restreint de l'étuve à vide. D'autre part, les déplacements du poids sur l'empilage lors du positionnement ont tendance à créer un frottement sur la couche de P3HT, ce qui génère des rayures sur la couche de polymère. Ceci va nuire aux

Table 4.3: Résultats des tests effectués avec le montage A.

Test #	Épaisseur couche P3HT (nm)	Moule en AAO		Adhérence	Succès de la nanoimpression
		Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif		
A.1	55 ± 6	12 ± 2	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
A.2	34 ± 6	16 ± 2	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
A.3	77 ± 6	12 ± 2	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
A.4	157 ± 7	45 ± 7	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non

nanoimpressions étant donné que certaines régions de la surface ne seront pas en contact avec le moule à cause des irrégularités de surface. Idéalement, la pression devrait être appliquée uniformément sur l'empilage et de manière instantanée, c'est-à-dire, sans créer de frottement entre le moule et l'échantillon de P3HT lors du positionnement.

À la suite des quatre tentatives de nanoimpressions effectuées avec ce montage, une très faible adhérence a été observée entre le moule et la plaquette de P3HT. Ceci est mauvais signe, car en général, une certaine force est nécessaire pour séparer un moule de l'échantillon suite à une nanoimpression [53,55]. Une faible adhérence peut signifier que le P3HT n'a pas pénétré dans les pores du moule, réduisant ainsi les forces capillaires entre les deux surfaces.

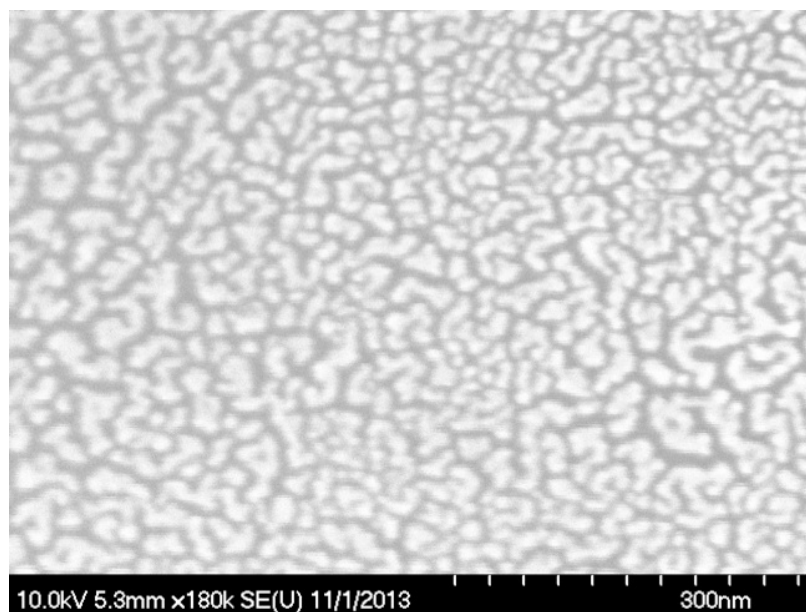


Figure 4.8: Morphologie de la couche d'or déposé à la surface des échantillons de P3HT nanoimprimés.

On peut voir sur la figure 4.8 que certaines formes, semblables à des agrégats, sont visibles à la surface des échantillons. Les dimensions de ces agrégats sont de l'ordre de 5 à 10 nm, ce qui est plus petit que les structures attendues. Également, la forme des structures résultantes devrait représenter le patron inverse du moule utilisé, soit un réseau hexagonal de bâtonnets, ce qui n'est pas le cas. Des recherches effectuées dans la littérature ont permis de confirmer que la morphologie de la figure 4.8 correspond à la couche d'or déposé par pulvérisation cathodique [143].

On peut donc conclure qu'aucune nanoimpression n'a fonctionné avec le montage A. Cependant, vu les problèmes de positionnement de ce montage, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude que les combinaisons de paramètres utilisées sont en cause. Pour cette raison, un nouveau montage a dû être développé afin de faciliter la compression de l'empilage et d'uniformiser la pression à la surface de l'échantillon.

Montage B : Serre-joint en C avec blocs d'aluminium sablés

Afin de réduire les aspects négatifs du premier montage, un serre-joint en C a été utilisé dans le second montage afin d'appliquer plus facilement la pression sur l'empilage. Tel que mentionné à la section 3.2.2, un des désavantages avec ce montage par rapport au précédent est le fait que la pression exercée sur l'empilage ne peut pas être mesurée

de manière directe. Cependant, de plus grandes pressions ont pu être appliquées avec le serre-joint, menant même parfois au bris des plaquettes de verre. En effet, les échantillons B.3 et B.5, ayant subi une compression sans les blocs d'aluminium sablés (voir figure 3.4), ont éclaté sous la pression. Cela se produit lorsque les variations de pression à la surface excèdent le point de fracture de la plaquette de verre [144]. Par conséquent, la pression doit être uniformisée davantage de manière à ce que l'échantillon puisse supporter de plus grandes pressions. À cette fin, des blocs d'aluminium sablés furent ajoutés à l'empilage afin d'éliminer l'effet de la forme arrondie des extrémités du serre-joint.

Un autre problème avec ce montage se situe au niveau de la stabilité de l'empilage lors du positionnement du serre-joint. En effet, lorsque le bout de l'outil est mis en contact avec l'empilage, il arrive que celui-ci subisse une rotation lors de l'opération de serrage créant un frottement sur l'échantillon, ce qui abîme la couche de P3HT. À nouveau, ces irrégularités de surface sont néfastes pour les nanoimpressions. La stabilité de l'empilage lors de la compression serait donc à améliorer.

Malgré la pression supérieure appliquée avec ce montage, les nanoimpressions effectuées ont résulté en une adhérence moule-échantillon équivalente à celle du montage précédent, c'est-à-dire très faible. À titre d'exemple, lors du retrait de l'empilage moule-échantillon du montage, il suffisait de mettre celui-ci à l'envers pour que le moule se décolle de l'échantillon sous l'effet de la gravité. Ceci est un indicateur que le mouillage entre le P3HT et le moule est insuffisant. Cet aspect est essentiel pour que les forces capillaires agissant sur le P3HT vitreux soient suffisamment fortes pour attirer le matériau jusqu'au fond des pores [56]. Le traitement de surface du moule au PDMS a pour effet de réduire sa tension superficielle, ce qui va également diminuer les forces capillaires agissant sur le P3HT [66].

Afin d'évaluer l'impact du traitement au PDMS du moule sur son adhérence avec l'échantillon de P3HT, une nanoimpression a été effectuée avec un moule non traité au PDMS (test B.3). On observe effectivement une augmentation significative de l'adhérence lors de la séparation des deux éléments (table 4.4). Par contre, une partie du P3HT est arraché durant l'opération, demeurant ainsi collée sur le moule. Ce problème n'est pas présent lors de l'utilisation de moules traités au PDMS. Il y a donc un compromis à faire au niveau du traitement antiadhésif du moule. Celui-ci doit avoir une tension superficielle suffisamment élevée pour que le polymère puisse s'infiltrer dans ses pores et suffisamment basse pour que les deux éléments puissent être séparés sans dommages. L'optimisation de ce paramètre est donc nécessaire afin d'obtenir des nanoimpressions de qualité.

À cette fin, des moules ont été traités au PDMS pour des durées variables, soit 6 heures, 12 heures, 24 heures et 48 heures, pour tenter de varier leur tension superficielle.

Table 4.4: Résultats des tests effectués avec le montage B.

Test #	Épaisseur P3HT (nm)	Moule en AAO		Adhérence	Succès de la nanoimpression
		Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif		
B.1	157 ± 7	45 ± 7	PDMS : 48 heures	Très Faible	Oui
B.2	157 ± 7	36 ± 5	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
B.3	157 ± 7	15 ± 4	Aucun	Moyenne	Non
B.4	142 ± 7	45 ± 7	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
B.5	142 ± 7	31 ± 4	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
B.6	142 ± 7	45 ± 7	PDMS : 48 heures	Très Faible	Non
B.7	126 ± 8	34 ± 4	PDMS : 24 heures	Très Faible	Oui
B.8	142 ± 7	32 ± 5	PDMS : 12 heures	Très Faible	Oui
B.9	126 ± 8	32 ± 5	PDMS : 12 heures	Très Faible	Non

Table 4.5: Dimensions des nanobâtonnets en P3HT obtenues avec le montage B.

Test #	P3HT nanostructuré				Moule utilisé pour la nanoimpression	
	Diamètre des bâtonnets (nm)	Distance inter-bâtonnet (nm)	Hauteur des bâtonnets (nm)	Proportion de surface nanostructurée	Diamètre des pores (nm)	Distance inter-pores (nm)
B.1	42 ± 4	63 ± 11	Non mesurable	3%	45 ± 7	64 ± 11
B.7	31 ± 5	62 ± 11	~ 35	8%	34 ± 4	62 ± 9
B.8	31 ± 4	58 ± 9	~ 33	5%	32 ± 5	57 ± 11

Cependant, tel qu'indiqué à la section 2.4.3, la tension superficielle résultante, évaluée à l'aide des mesures d'angles de contact, était indépendante du temps de traitement des moules. Des nanoimpressions ont tout de même été effectuées avec les moules traités au PDMS pour des durées variables (tests B.7 à B.9). L'épaisseur de la couche de PDMS varie légèrement, selon la littérature, en fonction du temps de traitement [61]. Cela peut donc avoir un impact sur le succès des nanoimpressions, tel que discuté à la section 1.3.

Les échantillons imprimés avec le montage B ont tous été observés au MEB pour évaluer leur morphologie. Des réseaux localisés de nanobâtonnets en P3HT furent observés sur les échantillons des tests B.1, B.7 et B.8. Les dimensions des nanostructures observées sont présentées dans la table 4.5.

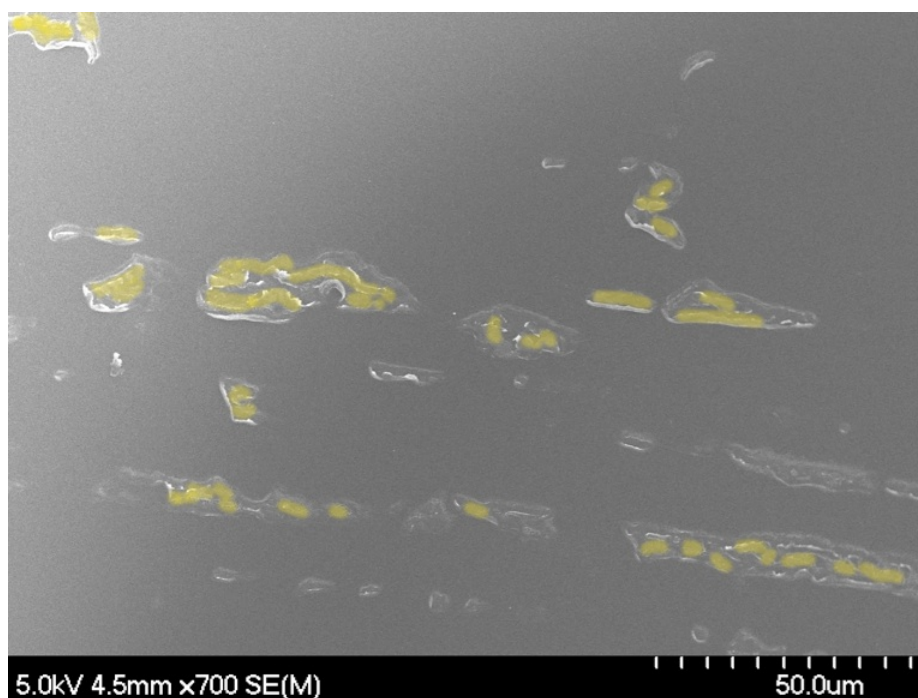


Figure 4.9: Surface de l'échantillon B.1 observée au MEB. En jaune : les zones couvertes de nanobâtonnets.

Tout d'abord, on peut constater la faible proportion de la surface qui a été nanostructurée suite aux nanoimpressions. Dans les trois cas, moins de 10% de la surface des échantillons a été nanostructurée. D'autre part, on remarque, sur la figure 4.9, que la majeure partie de la surface de P3HT est demeurée parfaitement plane. Ceci est une indication que les zones de contact entre l'échantillon de P3HT et le moule étaient localisées en certains points seulement. La force appliquée sur le montage est ainsi transmise uniquement à ces endroits. Cela fait en sorte que la pression effective sur le P3HT est augmentée étant donné que la force est concentrée sur certains îlots. Pour augmenter la surface de contact entre les deux éléments, la planéité du moule doit être améliorée. Aussi, étant donné que les moules ont une épaisseur de seulement 0,1 mm, ils sont facilement déformables lors des manipulations, ce qui a tendance à augmenter l'ondulation sur ceux-ci. La méthode de polissage utilisée lors de la fabrication des moules et la robustesse de ces derniers face aux manipulations ont donc dû être améliorées afin d'augmenter la proportion de la surface nanostructurée suite aux nanoimpressions.

D'autre part, les nanobâtonnets observés avaient tous une hauteur insuffisante (figure 4.10). Ceux-ci auraient dû avoir une hauteur du même ordre de grandeur que la profondeur

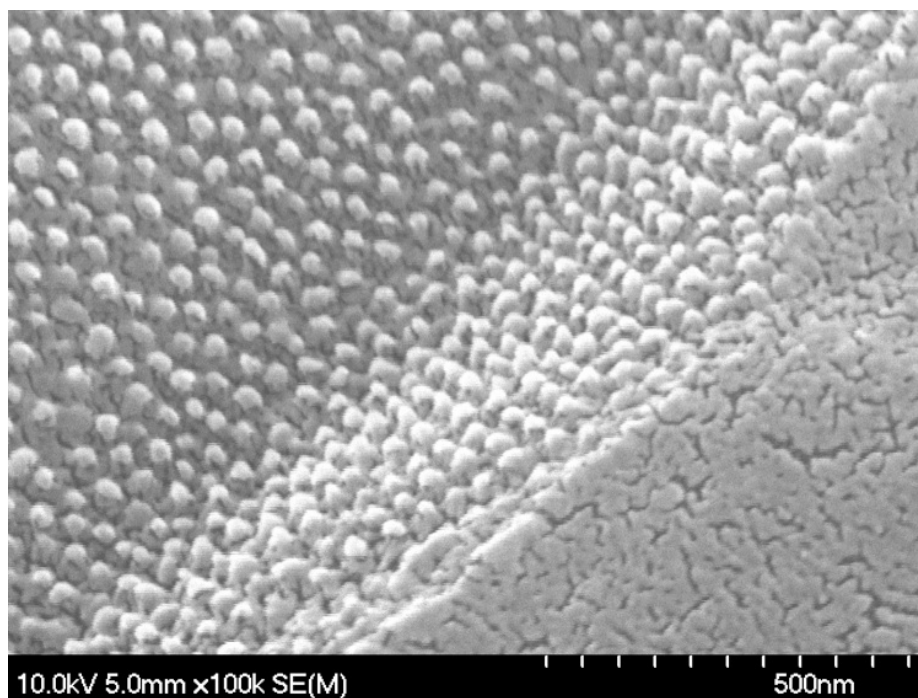


Figure 4.10: Nanobâtonnets observés à la surface de l'échantillon B.7 au MEB.

des pores sur les moules. Tous les moules utilisés pour les nanoimpressions ont été anodisés pour une durée de 2 minutes, ce qui donne des pores de 95 nm de profondeur. Or, la hauteur des nanobâtonnets de P3HT, présentés à la figure 4.10, est d'environ 35 nm. On peut donc en déduire que le P3HT n'a pas été en mesure de pénétrer jusqu'au fond des pores, ce qui indique que les forces capillaires et la pression étaient trop faibles [66]. Ensuite, on remarque, dans la table 4.5, que le diamètre des nanobâtonnets est environ 10% inférieur au diamètre des pores du moule utilisé. Également, les distances inter-nanobâtonnets et inter-pores sont environ les mêmes, ce qui est logique étant donné que le centre des deux types de structure est positionné au même endroit sur le moule et l'échantillon.

D'autre part, à partir des données de la table 4.5, on observe qu'il est difficile d'établir une relation déterminant quelles combinaisons de paramètres mènent à des nanoimpressions réussies. Tout d'abord, on observe que toutes les nanoimpressions ayant été effectuées avec des moules usagés ont échoué (B.4, B.6 et B.9). Pourtant, la première impression effectuée avec ces moules a été un succès (B.1 et B.8). Selon la littérature, ce type de moule devrait permettre une centaine de nanoimpression avant de devenir inefficace [97]. Ceci suggère que la surface de ces deux moules a été contaminée avec du P3HT lors des

premières nanoimpressions, empêchant le polymère de s'infiltrer dans les pores lors des essais subséquents. Il faut donc porter une attention particulière à l'état des moules suivant les nanoimpressions afin d'évaluer si ceux-ci sont réutilisables.

En tenant compte uniquement des tests ayant été effectués à l'aide de moules neufs (B.1, B.2, B.3, B.5, B.7 et B.8), il est possible d'établir une relation entre les paramètres de nanoimpressions utilisés et le succès de l'opération. On peut constater que le diamètre des pores du moule ainsi que le temps de traitement au PDMS ont une influence sur le succès des nanoimpressions. En général, plus les pores du moule utilisés sont gros, plus il est facile pour le polymère de s'infiltrer dans ceux-ci [56]. Or, comme il a été démontré précédemment (section 2.4.3), la durée du traitement des moules au PDMS n'influence pas leur tension superficielle. Donc, le seul impact du temps de traitement sur les moules est de faire varier l'épaisseur de la couche de PDMS à leur surface, réduisant ainsi le diamètre des pores. On peut ainsi supposer qu'un traitement des moules au PDMS plus court peut favoriser les nanoimpressions. À partir de ces suppositions, on peut s'attendre à ce que la relation empirique définissant le succès des nanoimpressions ait la forme

$$D - k \cdot t > \varphi \quad (4.1)$$

où D est le diamètre des pores du moule en nanomètres, k est le taux de croissance de la couche de PDMS en nm/h, t est le temps de traitement du moule au PDMS en heures et φ est le seuil à franchir pour la réussite de la nanoimpression. Ce dernier paramètre serait dépendant du matériau imprimé, de la pression exercée et de la tension superficielle du moule.

En considérant que le test B.1 est à la limite du succès de la nanoimpression, l'inégalité ci-dessus devient dans ce cas particulier une égalité. On trouve alors que la valeur de la constante k doit être supérieure à 0,42 nm/h de manière à ce que les trois nanoimpressions réussies (B.1, B.7 et B.8) respectent l'équation 4.1. On obtient que le seuil est inférieur à 25 nm avec les conditions de ce montage. Autrement dit, avec la pression appliquée avec ce montage, le diamètre des pores incluant la couche de PDMS doit être supérieure à 25 nm pour que la nanoimpression fonctionne. Bien que cette équation soit très approximative, elle indique quand même la présence d'un seuil à rencontrer pour le succès des nanoimpressions.

En bref, ces résultats indiquent un succès partiel de l'opération de nanoimpression du P3HT. Pour améliorer la qualité des nanoimpressions, plusieurs changements doivent être apportés au processus. Tout d'abord, la stabilité de l'empilage doit être augmentée lors de sa compression pour éviter le frottement sur la couche de P3HT. Ensuite, la tension superficielle des moules doit être optimisée de manière à ce que le P3HT puisse pénétrer

dans les pores tout en permettant une séparation facile avec le moule. Finalement, la robustesse et la rugosité des moules doivent être améliorées afin d'augmenter leur surface de contact avec les échantillons lors des nanoimpressions. Ces aspects ont été considérés lors de la conception des montages qui suivent.

Montage C : Presse mécanique

Avec le montage C, une presse manuelle a été utilisée pour appliquer la pression sur l'empilage. Cet instrument a été choisi pour sa capacité à exercer de plus grandes pressions qu'avec les montages précédents. De plus, avec cet outil, la force est appliquée de manière verticale sans créer de frottement entre le moule et l'échantillon durant l'opération. Cela permet de conserver l'intégrité de la couche de P3HT, ce qui est une amélioration par rapport aux deux montages précédents. Cependant, le contrôle de la température et du vide est moins précis avec ce montage. Par conséquent, une seule nanoimpression a été effectuée ici afin d'évaluer si cette nouvelle configuration permet tout de même de réaliser des nanoimpressions. En effet, tel qu'illustré sur la figure 4.11, des nanobâtonnets étaient visibles à la surface de l'échantillon de P3HT nanoimprimé avec cet appareil.

Sur l'échantillon de la figure 4.11, on observe qu'une faible proportion de la surface a été nanostructurée. Tout comme l'échantillon du test B.1, l'échantillon nanoimprimé avec le montage C a résulté à environ 3% de surface nanostructurée. D'autre part, les dimensions des nanobâtonnets observées sont de 37 ± 5 nm de diamètre, de 60 ± 8 nm de distance inter-nanobâtonnets et de 30 nm de hauteur. On peut donc considérer que cette nanoimpression est un succès partiel, tout comme celles réalisées avec le serre-joint.

Ce résultat prouve qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer les nanoimpressions dans un environnement sous vide pour avoir du succès. Cependant, la présence d'air dans les pores du moule lors de l'impression certainement nuit à la pénétration du P3HT jusqu'au fond de ceux-ci. Par ailleurs, on peut constater que les nanobâtonnets obtenus avec le serre-joint ont une hauteur équivalente à ceux obtenus avec la presse mécanique. On peut donc présumer que le phénomène empêchant les nanobâtonnets d'atteindre le fond des pores n'est pas entièrement relié au niveau de vide des montages. Toutefois, la pression plus grande appliquée avec ce montage (1350 kPa) a pu compenser l'effet de la présence d'air dans les pores du moule. Or, le montage utilisé doit idéalement permettre d'appliquer de fortes pressions, tout en maintenant l'empilage dans un environnement sous vide.

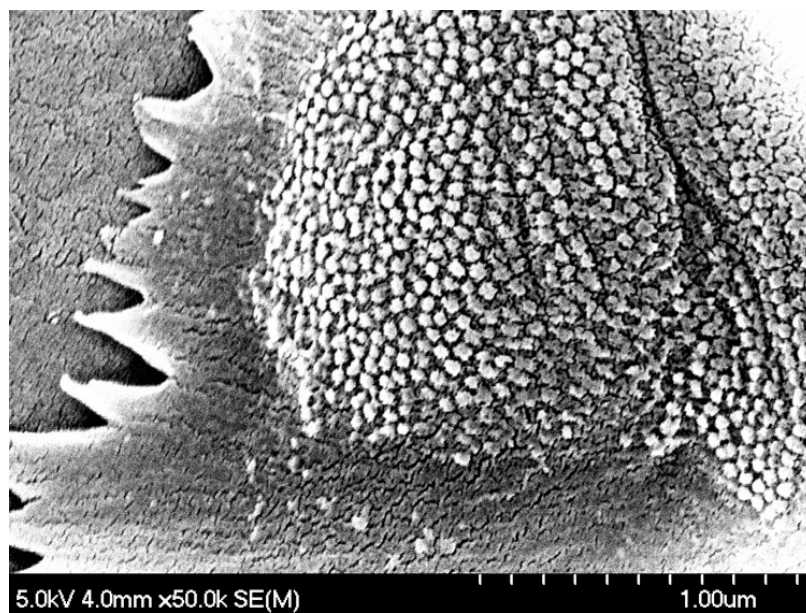


Figure 4.11: Nanobâtonnets à la surface de l'échantillon C.1 observés au MEB.

Table 4.6: Résultats du test effectué avec le montage C.

Test #	Épaisseur couche P3HT (nm)	Pression (kPa)	Moule en AAO		Adhérence	Succès de la nanoimpression
			Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif		
C.1	126 ± 8	1350	45 ± 6	PDMS : 12 heures	Très Faible	Oui

Montage D : Ressort compressant des plaques de verres

Le montage D a été fabriqué de manière artisanale dans le but de réunir tous les avantages des montages précédents. Avec ce montage, une pression contrôlable est appliquée à l'aide du support présenté à la figure 3.6. Celui-ci est ensuite inséré dans une étuve à vide afin de contrôler la température et le niveau de vide lors de la nanoimpression. Des plaques carrées en verre et des carrés de silicones ont également été ajoutés à l'empilage afin d'uniformiser d'avantage la pression sur l'échantillon.

Étant donné le résultat favorable obtenu en augmentant la pression sur l'empilage avec la presse mécanique, de plus grandes pressions ont été appliquées lors de tests avec le montage D. D'autre part, des moules de plus basse rugosité ont été utilisés (méthode de polissage B, table 2.4) afin d'augmenter la surface de contact entre les échantillons de P3HT et les moules. Il est à noter que l'aluminium utilisé pour fabriquer ces moules était plus épais que les précédents (1,5 mm au lieu 0,1 mm). De cette façon, leur plus grande rigidité fait en sorte qu'ils se déforment moins lors des manipulations, ce qui facilite leur réutilisation. Les moules utilisés avec ce montage ont été traités au PDMS pour des durées de 6 heures et 24 heures. Également, un essai a été effectué avec un moule n'ayant pas subi de traitement antiadhésif (test D.5).

Tel que présenté dans la table 4.7, on observe, lors de la séparation du moule et de l'échantillon, que l'adhérence entre les deux objets est légèrement plus grande avec la méthode de polissage B qu'avec la méthode A. Cela signifie qu'un meilleur contact est établi entre les deux grâce à la plus faible rugosité des moules. Cependant, la méthode de polissage B a aussi amené un nouveau problème. Les cinq nanoimpressions effectuées en utilisant les moules polis avec cette méthode ont résulté en un décollement partiel de la couche de P3HT suite à la séparation. En effet, on retrouve à la surface des moules des résidus de P3HT visibles à l'oeil nu, comme présenté sur la photo de la figure 4.12. La couche de P3HT est arrachée lorsque la force la retenant à la plaquette de verre est inférieure à la force adhésive entre le P3HT et le moule. Or, ce phénomène est une conséquence directe de l'augmentation de la surface de contact entre les deux objets [52]. Des précautions supplémentaires doivent donc être prises de manière à ce que le P3HT demeure sur la plaquette suite à la séparation.

Rappelons que les moules ont été polis plus finement avec la méthode B dans le but d'augmenter la proportion de surface nanostructurée sur les échantillons de P3HT. Pour cette raison, il est essentiel d'être en mesure d'utiliser des moules de faible rugosité sans toutefois arracher la couche de P3HT des échantillons. Deux approches permettraient d'améliorer cet aspect des nanoimpressions : augmenter l'adhérence entre la couche de P3HT et la plaquette de verre ou encore diminuer l'adhérence entre le moule et le P3HT.



Figure 4.12: Photographie d'un moule de 0,1 mm d'épaisseur avec des traces de P3HT à sa surface (en mauve).

Table 4.7: Résultats des tests effectués avec le montage D.

Test #	Épaisseur P3HT (nm)	Moule en AAO			Adhérence	Succès de la nanoimpression
		Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage		
D.1	126 ± 8	46 ± 7	PDMS : 24 heures	A	Très Faible	Non
D.2	102 ± 7	26 ± 5	PDMS : 6 heures	B	Faible	Non
D.3	102 ± 7	34 ± 5	PDMS : 6 heures	B	Faible	Non
D.4	102 ± 7	24 ± 3	PDMS : 6 heures	B	Faible	Non
D.5	77 ± 6	26 ± 5	-	B	Faible	Non
D.6	77 ± 6	29 ± 4	PDMS : 24 heures	B	Faible	Non

Dans le premier cas, il serait possible d'ajouter une couche entre le P3HT et le substrat afin d'augmenter leur adhérence. De cette façon, le P3HT serait plus difficile à décoller des plaquettes. Cependant, ceci impliquerait de modifier les matériaux des cellules solaires. Dans le second cas, il serait possible de traiter les moules avec un agent antiadhésif réduisant d'avantage leur tension superficielle que le PDMS. Cependant, une diminution de l'adhérence dans les pores pourrait par la même occasion nuire à l'infiltration du P3HT à l'intérieur de ceux-ci.

Pour poursuivre, les six échantillons nanoimprimés furent observés au MEB. Ces observations ont confirmé qu'aucun des tests effectués avec ce montage n'a mené à des nanostructures. Peu importe le temps de traitement au PDMS, la pression appliquée durant les nanoimpressions ou le diamètre des pores du moule utilisé, aucun nanobâtonnet n'a été visible sur les échantillons. Ceci est probablement dû en grande partie au fait que le P3HT s'est arraché aux endroits où il y avait des points de contact avec le moule. La figure 4.13 montre un résidu de P3HT qui est demeuré collé à la surface d'un des moules. De nombreux résidus semblables sont observables à la surface des moules polis avec la méthode B. On peut présumer que le P3HT a infiltré les pores du moule aux endroits où des résidus sont observables. Ceci aurait contribué à augmenter localement les forces d'adhérence et à arracher une partie de la couche de matériau. D'autres part, la présence de ce type de résidus rend ces moules inutilisables pour des nanoimpressions ultérieures.

Ensuite, on observe au MEB que de grandes portions de la surface de P3HT sont demeurées complètement uniformes lorsque les moules polis avec la méthode B ont été utilisés. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de contact entre le moule et l'échantillon de P3HT à ces endroits. À titre comparatif, les régions uniformes obtenues avec les moules minces étaient parsemées de points de contact répartis uniformément à la surface des échantillons de P3HT (figure 4.9). Toutefois, les régions sans point de contact sont d'envergure beaucoup plus grande avec les nouveaux moules rigides. Cela est relié au fait que les moules produits avec la méthode B ne sont pas parfaitement planaires et sont plus rigides que les moules polis avec la méthode A. La méthode de polissage des moules a donc dû être améliorée pour obtenir une surface plus uniforme, ce qui a mené à la méthode de polissage C.

D'autre part, il est important de noter que la planéité de surface est un paramètre moins critique avec les moules plus minces produits avec la méthode de polissage A. En effet, la rigidité plus faible de ces moules leur permet de se déformer plus facilement lorsqu'ils sont soumis à une pression. Les moules plus mous vont donc avoir une meilleure capacité à épouser une surface ondulée qu'un moule rigide lors des nanoimpressions [58]. Cependant, les imperfections de petites longueurs d'onde (rugosité) ne peuvent pas être corrigées par

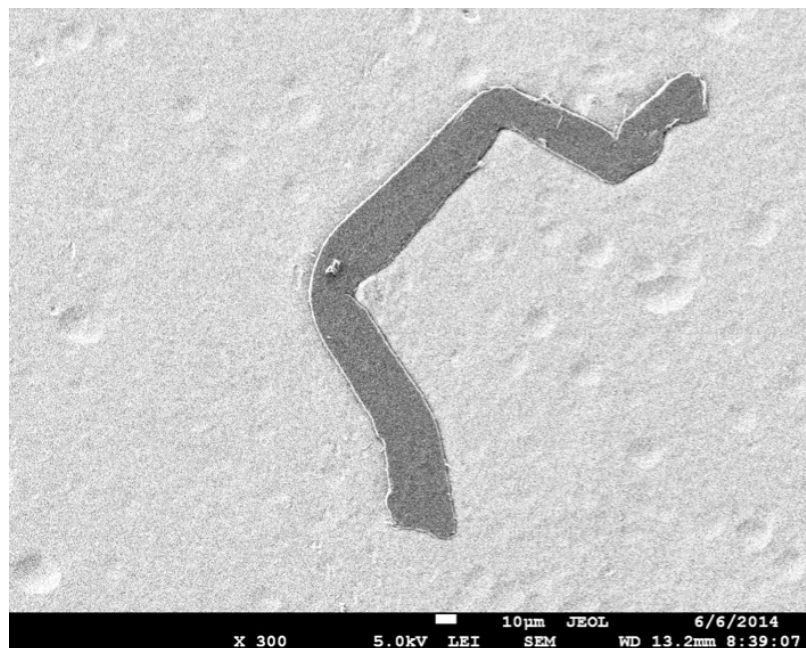


Figure 4.13: Résidu de P3HT à la surface d'un moule suite à une nanoimpression observé au MEB (test D.5).

ces déformations, à moins d'utiliser de très hautes pressions lors des nanoimpressions. Le moule idéal serait donc de très faible rugosité et flexible de manière à maximiser les surfaces de contact entre le moule et l'échantillon à nanoimprimer.

Bref, en utilisant des moules de plus faible rugosité, leur adhérence avec les échantillons de P3HT s'est accrue lors des nanoimpressions. En effet, l'adhérence en certains points était suffisamment forte pour arracher du P3HT des échantillons. La tension de surface des moules doit donc être optimisée d'avantage. D'autre part, il a été constaté que la surface des moules comportait des déformations de grande envergure éliminant tout contact avec l'échantillon sur certaines régions. Ce problème n'était pas visible avec les serre-joints en C (montage B), car les moules utilisés étaient de plus petite épaisseur comparativement à ceux du montage D. En effet, un moule moins rigide peut se déformer plus facilement de manière à épouser la surface de l'échantillon nanoimprimé, ce qui augmente la surface de contact moule-échantillon [58]. On peut en venir à la conclusion que, malgré les modifications apportées avec ce montage, les essais effectués avec les serre-joints ont donné de meilleurs résultats.

Montage E : Système d'assemblage de plaquettes

Le dernier montage utilisé permet de contrôler avec grande précision les conditions environnementales dans lesquelles les nanoimpressions sont effectuées. Situé en salle blanche, le système d'assemblage de plaquettes permet de contrôler par ordinateur la pression appliquée sur l'empilage, le niveau de vide, la température, ainsi que la vitesse d'exécution de chacune des étapes des nanoimpressions. Tous les avantages des montages précédents peuvent être réunis grâce à cet appareil. Comme avec le montage C, la pression est appliquée à l'aide d'une presse permettant d'atteindre de fortes pressions tout en l'appliquant de manière uniforme sur l'empilage. De plus, les paramètres sont mesurés et contrôlés de manière beaucoup plus précise qu'avec l'étuve à vide utilisée avec les montages A, B et D. Une description plus détaillée de l'équipement est présentée à la section 3.2.2. Trois types de moule ont été utilisés avec cet équipement : les moules rigides finement polis avec la méthode C et traités au PDMS, les moules minces traités au FDTS et les moules minces traités au PDMS. Ce dernier type de moule est celui ayant obtenu les meilleurs résultats de nanoimpression tout montage confondu. Les résultats des tests de nanoimpressions effectuées avec le système d'assemblage de plaquettes sont présentés à la table 4.8. Il est noter que les échantillons des tests E.13 à E.15 n'ont pas été observés au microscope afin de favoriser de meilleures performances photovoltaïques pour les mesures qui ont suivi (section 4.2).

Il a été établi, avec le montage D, que les moules rigides pouvaient produire plus facilement des espaces entre le moule et l'échantillon lors des nanoimpressions, réduisant ainsi les contacts entre les deux corps. Toutefois, les observations effectuées avec le montage utilisant un serre-joint en C ont permis d'établir que la rugosité des moules polis avec la méthode A devait être diminuée pour augmenter la proportion de surface nanostructurée. Étant donné la difficulté de polir les feuilles d'aluminium de 0,1 mm, plus fragiles, une ultime tentative a été effectuée avec l'aluminium de 1,5 mm d'épaisseur. La méthode de polissage C a donc été développée pour fabriquer de nouveaux moules rigides avec un fini miroir. Ceux-ci ont les niveaux les plus faibles de rugosité et d'ondulation de tous les moules fabriqués dans le cadre de ce projet (voir section 2.4.2). Deux nanoimpressions ont donc été testées avec ces nouveaux moules : les tests E.2 et E.3.

Tel que présenté dans la table 4.8, une forte adhérence reliait l'échantillon au moule lors des tests E.2 et E.3, tout comme les moules fabriqués avec la méthode de polissage B. Cependant, on observe également le même problème au niveau de la tension superficielle : la couche de P3HT est partiellement arrachée lors de la séparation avec le moule. La figure 4.14 montre une image prise au MEB d'une portion arrachée de cette couche. Ensuite, les

Table 4.8: Résultats des tests effectués avec le montage E.

Test #	Épaisseur P3HT (nm)	Pression (kPa)	Moule en AAO			Adhérence	Succès de la nanoimpression
			Diamètre des pores (nm)	Traitement antiadhésif	Méthode de polissage		
E.1	77 ± 6	1300	20 ± 3	PDMS: 24 heures	B	Faible	Non
E.2	142 ± 7	8000	31 ± 4	PDMS: 24 heures	C	Forte	Non
E.3	126 ± 8	3100	26 ± 5	PDMS: 24 heures	C	Forte	Non
E.4	126 ± 8	3100	52 ± 8	FDTS: 30 minutes	A	Très Faible	Non
E.5	126 ± 8	3100	46 ± 7	PDMS: 24 heures	A	Faible	Non
E.6	126 ± 8	4700	46 ± 7	PDMS: 24 heures	A	Forte	Oui
E.7	126 ± 8	4700	52 ± 8	FDTS: 30 minutes	A	Très Faible	Non
E.8	126 ± 8	6200	43 ± 7	FDTS: 30 minutes	A	Très Faible	Non
E.9	126 ± 8	6200	52 ± 8	FDTS: 30 minutes	A	Très Faible	Non
E.10	126 ± 8	4700	46 ± 7	PDMS: 24 heures	A	Forte	Non
E.11	126 ± 8	4700	34 ± 4	PDMS: 24 heures	A	Faible	Non
E.12	275 ± 20	7720	43 ± 7	FDTS: 30 minutes	A	Forte	Oui
E.13	275 ± 20	7720	52 ± 8	FDTS: 30 minutes	A	Forte	Non mesuré
E.14	275 ± 20	7720	32 ± 5	PDMS: 12 heures	A	Forte	Non mesuré
E.15	275 ± 20	7720	45 ± 6	PDMS: 12 heures	A	Forte	Non mesuré

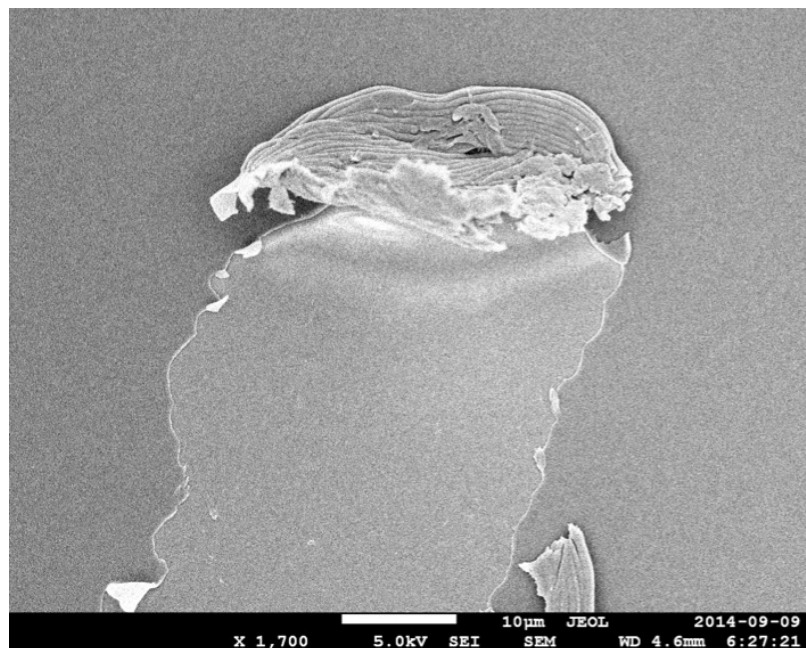


Figure 4.14: Portion arrachée d’une couche de P3HT observée au MEB à la suite d’une nanoimpression (test E.2).

observations au MEB ont également mis en évidence le peu de traces de contact que les nanoimpressions ont laissé à la surface du P3HT. En effet, de grandes régions des échantillons sont demeurées parfaitement uniforme suite à l’opération, tout comme avec les moules polis avec la méthode B. Cela signifie que des interstices étaient présents entre les moules et les échantillons lors des nanoimpressions. Finalement, aucun nanobâtonnet n’a pu être observé lors des mesures au microscope électronique pour ces deux tests, démontrant l’échec des nanoimpressions avec les moules rigides.

On peut donc conclure que ce type de moule est moins favorable aux nanoimpressions, car la rigidité ajoute une contrainte supplémentaire lors des nanoimpressions. Effectivement, un moule rigide doit être poli à la perfection pour obtenir une bonne surface de contact avec la couche nanoimprimée. De plus, dans le cas où cette couche n’est pas parfaitement uniforme, les contacts seront mauvais même dans le cas où la surface du moule rigide est parfaitement plane. L’utilisation de matériaux minces et mous pour les moules est donc plus appropriée pour les nanoimpressions. Les aspérités de surface des matériaux peuvent alors être compensées par leur déformation lorsqu’une pression leur est appliquée [58].

Suite à cette dernière tentative non concluante avec les moules rigides, tous les tests suivants furent effectués avec les moules minces fabriqués avec la méthode de polissage A.

Par la même occasion, un nouvel agent antiadhésif a été testé pour le traitement de surface de deux moules : le FDTS. Ce matériau, fréquemment utilisé dans le domaine des nanoimpressions [43, 48, 49, 98, 145], a été testé comme alternative au PDMS. La méthodologie utilisée pour le traitement de ces moules ainsi que les mesures d'angles de contact sur leur surface sont présentées aux sections 2.3.3 et 2.4.3 respectivement. Les moules traités au FDTS ont été utilisés lors des nanoimpressions des tests E.4, E.7, E.8 et E.9, E.12 et E.13.

Pour les quatre premiers tests effectués avec ce nouveau produit, une très faible adhérence a été observée entre les échantillons et les moules lors de leur séparation. Comme les mesures d'angles de contact l'ont démontré, le traitement au FDTS sur le moule en alumine nanoporeuse a résulté en une surface plus antiadhésive qu'avec le PDMS. Il est donc normal que l'adhérence soit également très faible entre les deux éléments pour les mêmes conditions de nanoimpression qu'avec le PDMS. D'autre part, comme il a été expliqué à la section 1.3, la pression appliquée lors de la nanoimpression d'un matériau va jouer un rôle déterminant sur sa pénétration dans les pores. En effet, le matériau soumis à une pression plus élevée est plus contraint à entrer dans les pores. Cependant, la plaquette de verre subit alors un plus grand stress, ce qui peut mener à un bris. Pour diminuer le risque que cela survienne, la pression doit être augmentée lentement sur l'empilage plus lentement. Ceci est possible grâce au logiciel du système d'assemblage de plaquette. La pression a donc été augmentée jusqu'à 7720 kPa pour tenter de forcer le P3HT dans les pores recouverts de FDTS.

Effectivement, l'adhérence moule-échantillon était nettement plus forte pour les deux derniers tests effectués à plus haute pression avec le FDTS. Un effet « ruban adhésif » était observable lors de leur séparation. De plus, peu de P3HT est demeuré à la surface des moules suite à la séparation. Tel que mentionné précédemment, ceci est une bonne indication que des nanobâtonnets ont pu être formés. En effet, les mesures prises au MEB de l'échantillon du test E.12 ont confirmé la présence de nanobâtonnets à sa surface (table 4.9). Ceci prouve que la pression a un rôle de premier plan sur le succès des nanoimpressions. D'autre part, malgré la forte pression appliquée sur les moules traités au FDTS, une très faible proportion de la surface de l'échantillon nanoimprimé a été nanostructurée. Les résultats obtenus avec le PDMS démontre que ce produit, moins hydrophobe que le FDTS, offre un compromis d'adhérence plus favorable aux nanoimpressions dans les conditions de ce projet.

Ensuite, de nouvelles nanoimpressions ont été effectuées avec les moules traités au PDMS qui avaient été testés avec les montages précédents. Le système d'assemblage de plaquettes permettant un contrôle plus précis des paramètres de nanoimpressions et d'atteindre de plus hautes pressions, il a été jugé pertinent de les réutiliser dans de nouveaux tests avec

Table 4.9: Dimensions des nanobâtonnets en P3HT obtenues avec le montage E.

Test #	P3HT nanostructuré				Moule utilisé pour la nanoimpression	
	Diamètre des bâtonnets (nm)	Distance inter-bâtonnet (nm)	Hauteur des bâtonnets (nm)	Proportion de surface nanostructurée	Diamètre des pores (nm)	Distance inter-pore (nm)
E.6	41 ± 8	63 ± 5	30	25%	46 ± 7	60 ± 10
E.12	40 ± 5	63 ± 9	30	1%	43 ± 7	65 ± 11

cet appareil. Afin de sélectionner les moules usagés les plus aptes à être réutilisés, certains critères ont été établis. Tout d’abord, ceux-ci ne doivent pas présenter de traces résiduelles de P3HT visibles à l’œil nu. Également, les échantillons ayant subi des nanoimpressions avec ces moules ne doivent pas avoir montré de signes de P3HT arraché lors de observations au MEB, tel que présenté sur la figure 4.13.

À partir de ces deux critères, quatre moules furent sélectionnés pour effectuer les tests de nanoimpression E.5, E.6, E.10, E.11, E.14 et E.15. La première nanoimpression (E.5) a été effectuée avec une pression de 3100 kPa. Une faible adhérence a alors été observée entre le moule et l’échantillon lors de leur séparation. Par contre, en exerçant une pression de 4700 kPa (E.6) avec le même moule, l’adhérence entre le moule et l’échantillon fut nettement augmentée. Effectivement, l’effet « ruban adhésif » a pu être observé lors de la séparation des deux éléments. Le succès de cette nanoimpression a pu être confirmé par la suite au MEB, tel que présenté dans la table 4.9 et à la figure 4.15.

Ensuite, une troisième nanoimpression (E.10) a été réalisée dans les mêmes conditions et avec le même moule que le test E.6. L’adhérence moule-échantillon observée lors de la séparation était également forte. Cependant, on constate qu’aucun nanobâtonnet n’a été généré à la surface de l’échantillon observé au MEB. Il y avait cependant des traces de P3HT arraché. Ceci suggère que le moule a été contaminé par du P3HT lors du test E.6, ce qui a résulté en une forte adhérence moule-échantillon lors du test E.10 sans toutefois qu’il n’y ait d’infiltration du polymère dans les pores du moule.

Un quatrième test (E.11) a été exécuté avec un moule ayant des pores plus petits (35 nm) avec la même pression de 4700 kPa. Néanmoins, une faible adhérence a été observée lors de la séparation de ce moule malgré les paramètres similaires au moule précédent (même pression et traitement antiadhésif). Ce comportement différent est potentiellement relié au diamètre plus petit des pores du deuxième moule rendant l’infiltration du polymère

plus difficile dans ceux-ci. En effet, selon l'équation 4.1, le seuil permettant d'obtenir une nanoimpression réussie est de 25 nm alors qu'on obtient 24 nm avec les paramètres de ce moule.

Or, les observations réalisées avec ces quatre nanoimpressions ont à nouveau démontré l'importance d'appliquer une pression suffisamment forte pour que le polymère puisse pénétrer dans les pores du moule. Deux nanoimpressions ont donc été effectuées à haute pression, soit 7720 kPa, avec les deux derniers moules usagés ayant été sélectionnés pour les tests E.14 et E.15. Les deux échantillons ont démontré une forte adhérence aux moules lors de la séparation, signe favorable à la présence de nanobâtonnets à leur surface. Également, selon l'équation 4.1, ces deux moules ont les caractéristiques requises pour mener à des nanoimpressions réussies. Cependant, aucune mesure au MEB n'a été prise sur ces échantillons afin de ne pas contaminer leur surface durant l'opération. En effet, ceux-ci ont été choisis pour que leurs performances photovoltaïques soient mesurées. En effet, il faut éviter d'exposer les cellules solaires à l'air libre afin de ne pas dégrader leurs performances [114]. Tel que présenté dans la section 4.2, l'augmentation des performances photovoltaïques observée sur les cellules solaires du test E.14 (quatre cellules par plaquette) a démontré la présence de nanostructures sur celles-ci.

La figure 4.15 montre une image prise au MEB de l'échantillon du test E.6, nanostructuré avec succès. En observant les nanobâtonnets de cette figure, on constate que leur disposition est très dense. Le peu d'espace les séparant permet tout juste de discerner leur forme. Ceci est relié aux dimensions du moule choisi pour effectuer les nanoimpressions. Tel que présenté dans la table 4.9, le diamètre des nanobâtonnets est légèrement inférieur au diamètre des pores du moule utilisé. La distance inter-bâtonnet est quant à elle très semblable à la distance inter-pore. Au niveau de la proportion de la surface nanostructurée, le test E.6 est celui ayant donné de loin le meilleur résultat de toutes les nanoimpressions observées au MEB. La surface présentait 25% de nanostructures en comparaison avec 8% obtenu avec les serre-joints en C. Ceci est attribué à la pression élevée qui a été appliquée de manière plus uniforme avec le système d'assemblage de plaquettes.

Également, on remarque que la hauteur des nanobâtonnets obtenus pour ce test indique à nouveau que le polymère ne s'est pas infiltré jusqu'au fond des pores du moule, qui sont de 95 nm de profondeur. Ceci avait également été observé sur les nanoimpressions réalisées avec les serre-joints en C (montage B). En effet, la hauteur des nanobâtonnets de 30 nm est semblable à celle obtenue avec les autres nanoimpressions effectuées dans ce projet. Les parois des pores étaient donc possiblement trop antiadhésives pour que le P3HT puisse y pénétrer plus profondément. D'autre part, la région de l'échantillon mise en évidence en vert

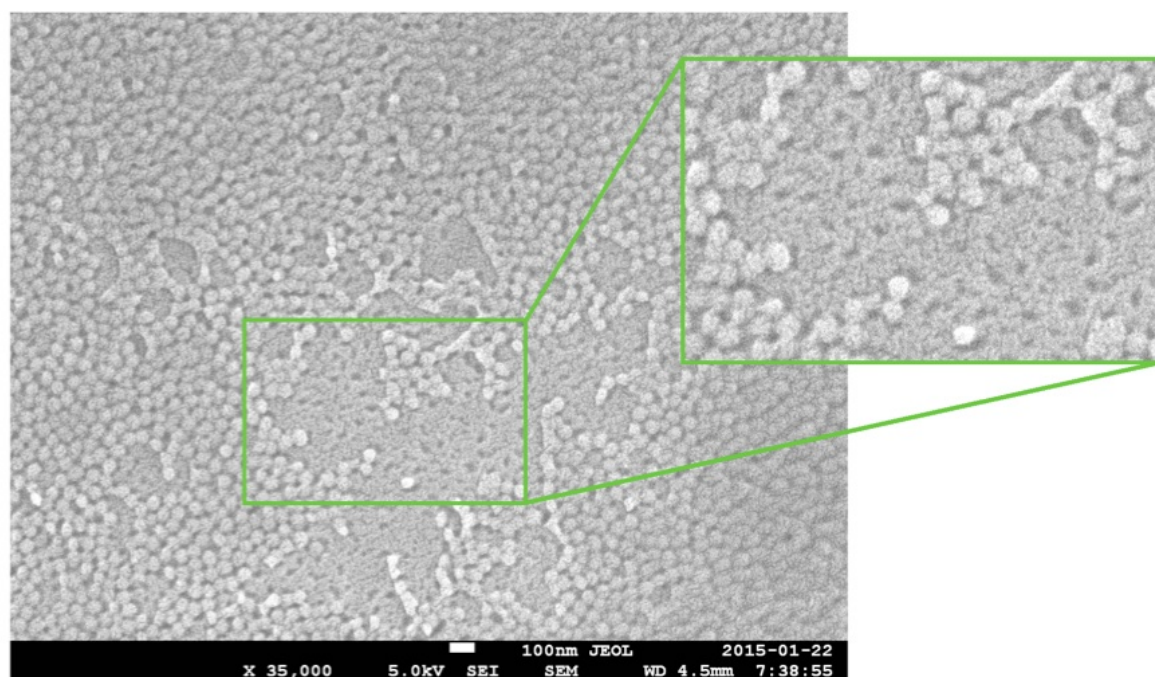


Figure 4.15: Nanobâtonnets arrachés observés au MEB à la suite d'une nanoimpression (test E.6).

sur la figure 4.15 montre la présence de trous de nanobâtonnets. Sur cette image, les points plus pâles sont surélevés par rapport aux points foncés. On peut donc supposer que des nanobâtonnets sont demeurés coincés dans les pores du moule lors de la séparation moule-échantillon, indiquant une trop forte adhérence dans ceux-ci. Effectivement, le problème d'infiltration du polymère jusqu'au fond des pores a été attribué à une adhésion trop faible de la paroi des pores alors que le problème de nanobâtonnets arrachés a été attribué à une adhésion trop grande dans les pores. L'intervalle de l'adhérence des moules qui permet d'obtenir des nanoimpressions réussies est donc très petit, ce qui nécessite un très bon contrôle du traitement de surface.

La littérature étant limitée relativement aux solutions à ce type de problème, on propose ici deux pistes. En premier lieu, un nouveau critère de sélection de l'agent antiadhésif pour le traitement des moules pourrait être établi. Le seul indicateur utilisé dans ce projet pour évaluer l'efficacité des produits est au niveau de leur capacité à rendre la surface des moules hydrophobe. Or, ce critère à lui seul est insuffisant pour sélectionner un bon agent antiadhésif [50]. Un autre critère pourrait être basé sur le comportement de la tension superficielle du produit en fonction de la température. L'idée serait de trouver un produit

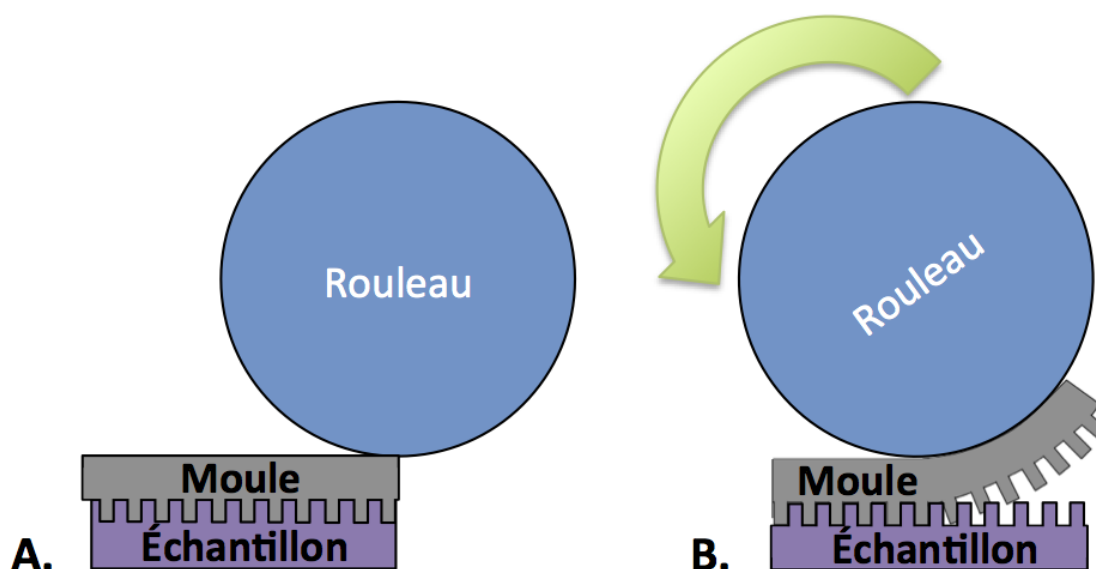


Figure 4.16: Schéma de la séparation moule-échantillon effectuée à l'aide d'un rouleau. A: Rouleau collé sur le coin du moule. B: Séparation du moule et de l'échantillon en tournant le rouleau.

qui présente une tension superficielle élevée à la température de nanoimpression choisie et une tension superficielle basse à la température de séparation moule-échantillon. De cette façon, le polymère serait en mesure de s'infiltrer plus profondément dans les pores durant la nanoimpression et de se détacher du moule sans problème lors de la séparation.

En deuxième lieu, étant donné que la force et la flexion auxquelles sont soumis les nanobâtonnets durant leur séparation avec le moule ne doivent pas être trop élevées pour éviter leur bris [52, 53, 146], on propose l'utilisation d'un rouleau pour effectuer l'opération de démoulage. Il suffirait de coller le bord du moule à détacher au centre du rouleau et de tourner celui-ci de manière à séparer le moule de l'échantillon nanoimprimé (figure 4.16). Ainsi, plus le rouleau aura un grand rayon, plus l'angle formé par les nanobâtonnets durant la séparation sera petit. Également, la force exercée lors de la séparation serait facilement contrôlable avec un tel outil.

Pour continuer l'analyse, la figure 4.17 montre une vue éloignée de la surface de l'échantillon du test E.6 permettant d'observer les surfaces de contact qui ont eu lieu entre le moule et l'échantillon. On peut voir qu'environ 40% de la surface a subi un changement de morphologie (zones plus pâles) suite au contact avec le moule. On peut noter que l'électrode métallique d'ITO située sous la couche de P3HT est également visible au MEB (identifiée zone C). Les zones plus foncées sur l'image sont demeurées parfaitement planes, ce qui

indique qu'aucun contact n'a eu lieu avec le moule à ces endroits. Il s'agit ici d'une conséquence d'utiliser un moule ayant une plus grande rugosité (méthode de polissage A). En considérant tous les résultats obtenus, on peut conclure que deux approches permettraient d'augmenter davantage les surfaces de contact lors des nanoimpressions : augmenter la pression appliquée sur l'empilage de manière à déformer d'avantage le moule ou utiliser un moule plus mou se déformant plus facilement [58].

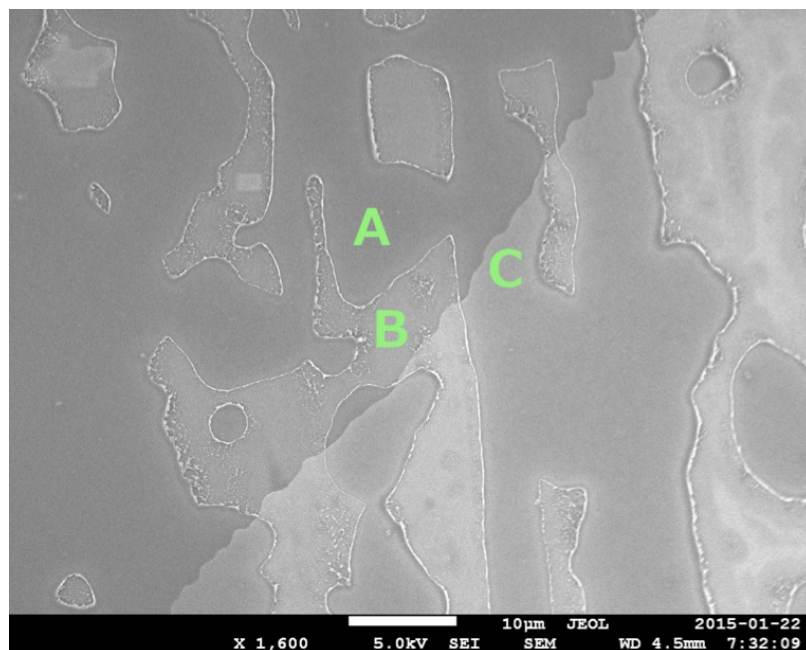


Figure 4.17: Zones déformées à la surface d'un échantillon de P3HT observé au MEB à la suite d'une nanoimpression (test E.6). A: Zone sans contact P3HT-moule. B: Zone de contact P3HT-moule. C: Électrode d'ITO visible sous la couche de P3HT.

D'autre part, on remarque au point C de la figure 4.18 la présence de traces de P3HT arraché sur l'échantillon du test E.6. Cela s'est produit uniquement en bordure des zones de contact entre le moule et l'échantillon. Il est possible que ce phénomène soit relié à la flexion plus élevée auxquels sont soumis les nanobâtonnets en bordure des zones de contact lors de la séparation [52, 146]. Mises à part ces imperfections, toutes les zones où il y a eu contact entre le moule et l'échantillon ont résulté en nanobâtonnets. Ceci est une nette amélioration par rapport aux résultats obtenus avec les serre-joints en C.

En résumé, le montage E a permis de faire des nanoimpressions en contrôlant les conditions environnementales de manière plus précise qu'avec tous les montages précédents. Il

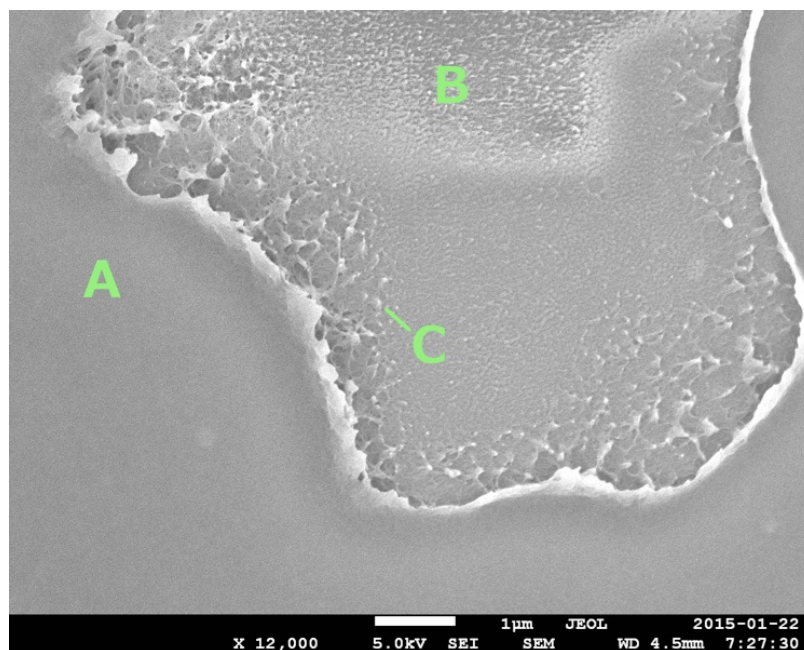


Figure 4.18: Zone de contact P3HT-moule à la surface d'un échantillon observé au MEB à la suite d'une nanoimpression (test E.6). A: Zone sans contact P3HT-moule. B: Zone nanostructurée. C: Zone de P3HT arraché.

a été possible de mettre en évidence l'importance de la pression appliquée sur l'empilage sur le succès des nanoimpressions. En effet, des tests effectués en réutilisant le même moule ont démontré que la pression appliquée sur l'empilage doit dépasser un certain seuil pour que le matériau soit en mesure de pénétrer dans les pores du moule. Également, les moules minces et déformables se sont montrés plus efficaces pour obtenir de plus grandes surfaces de contact moule-échantillon que les moules rigides moins rugueux. Effectivement, les aspérités de surface des moules plus mous sont compensées par leur déformation lorsqu'une pression suffisante leur est appliquée [58]. D'autre part, trois aspects doivent être améliorés pour obtenir les nanostructures voulues : l'infiltration du P3HT jusqu'au fond des pores, la séparation moule-échantillon et l'augmentation de la surface de contact moule-échantillon. Pour ce faire, trois pistes de solutions ont été apportées : la sélection d'agents antiadhésifs selon la variation de leur tension superficielle en fonction de la température, l'utilisation d'un rouleau pour la séparation moule-échantillon et l'utilisation de matériaux plus mous pour la fabrication des moules.

4.1.3 Interdiffusion P3HT-PCBM

Tel qu'abordé au chapitre précédent, plusieurs études menées sur les cellules solaires bicouches avec la combinaison P3HT/PCBM ont confirmé la présence d'un phénomène d'interdiffusion entre les deux couches de matériaux [120, 124, 126, 127]. En effet, ce phénomène a été observé à plusieurs reprises lorsque le dichlorométhane a été utilisé comme solvant orthogonal pour déposer la couche de PCBM sur la couche de P3HT. Afin de minimiser l'effet d'interdiffusion entre ces deux couches, un nouveau solvant orthogonal a été proposé à la section 3.3.4 : le limonène. Des échantillons de morphologie planaire ont été fabriqués avec le limonène et le dichlorométhane en utilisant les méthodes décrites au chapitre 3. Afin de comparer l'ampleur du phénomène d'interdiffusion des matériaux avec ces deux solvants, trois instruments de mesures ont été considérés : le RBS, le XPS et le TOF-SIMS. Les difficultés rencontrées avec les deux premières méthodes ont mené à l'utilisation du SIMS avec lequel des mesures quantitatives ont pu être obtenues.

En premier lieu, des mesures de spectrométrie des ions rétrodiffusés (*RBS* en anglais) ont été prises. Cette méthode de mesure nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particules situé au *Laboratoire René-J.-A.-Lévesque* afin de générer un flux d'ions à haute énergie. Ce type de mesure donne de l'information sur la composition d'un échantillon en profondeur. En effet, l'équipement mesure l'énergie cinétique des ions réfléchis par les atomes de l'échantillon. À partir de ces données, il est possible de déterminer la composition atomique d'un échantillon. D'autre part, l'instrument utilisé permet de mesurer jusqu'à quelques centaines de nanomètres de profondeur, ce qui est amplement suffisant pour atteindre l'interface P3HT/PCBM des échantillons. Pour cette expérience, des ions d'hélium à 2 MeV ont été utilisés. Cependant, suite à l'expérience, un trou était visible sur la couche de matériaux organiques à l'endroit où le bombardement d'ion prenait place. Il semblerait que l'énergie du faisceau utilisé était trop forte pour que les matériaux organiques soient préservés. Or, il se peut que les déformations infligées par le faisceau d'ions puissent exacerber le phénomène d'interdiffusion des matériaux. Par ailleurs, un article rédigé par un ancien utilisateur du RBS indique que son faisceau est trop puissant pour mesurer les matériaux organiques sans les endommager [147]. Cet instrument ne peut donc pas être utilisé pour mesurer avec précision l'interdiffusion P3HT/PCBM.

En deuxième lieu, la spectrométrie photoélectronique par rayons X (*XPS* en anglais) a été utilisée pour tenter de mesurer l'interdiffusion P3HT/PCBM. L'instrument, situé au *Laboratoire pour l'analyse de la surface des matériaux (LASM)*, a une source de rayons X dont l'énergie est beaucoup plus faible que celle du RBS, soit de 1253,6 eV. Les rayons X sont projetés sur l'échantillon et, par effet photoélectrique, causent l'émission d'électrons.

Ces électrons sont collectés et analysés selon leur énergie cinétique. L'énergie de liaison de l'orbitale atomique duquel l'électron a été éjecté peut être déterminée à partir de l'énergie cinétique de celui-ci et du travail de sortie du spectromètre, qui est une constante. Ainsi, un spectre en fonction de l'énergie de liaison peut être tracé. La nature des atomes présents dans l'échantillon peut être identifiée à l'aide des pics présents sur ce spectre. Par contre, la profondeur mesurable à l'aide de cette technique n'est que de dix nanomètres sous la surface de l'échantillon. Pour mesurer l'interdiffusion P3HT/PCBM avec le XPS, l'idée était de déposer une couche très mince de PCBM sur le P3HT. Il aurait alors été possible de prendre des mesures à différents angles d'émission des électrons afin de varier la profondeur mesurée sur l'échantillon. De cette manière, un profil en profondeur de la composition des échantillons aurait pu être déterminé. Le défi avec cette méthode est de fabriquer un échantillon avec une couche de PCBM très uniforme en surface et ayant une épaisseur de moins de 10 nm. En effet, la présence d'irrégularités en surface vient invalider l'angle d'émission attendu des électrons. Lors des tests effectués au XPS, il a été observé au microscope que la couche de PCBM déposée avec le dichlorométhane n'était pas suffisamment uniforme pour que les mesures prises avec cette technique soient précises. Cet instrument ne permet donc pas de quantifier l'interdiffusion P3HT/PCBM de manière adéquate pour les besoins du projet.

Finalement, des mesures de spectroscopie de masse des ions secondaires en temps de vol (*TOF-SIMS* en anglais) ont été prises pour tenter d'obtenir un profil en profondeur des échantillons mesurés. Cet instrument, également situé au *LASM*, permet d'éjecter des ions secondaires de la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions. Les ions secondaires sont ensuite détectés de manière à tracer un spectre de masse, ce qui permet d'identifier les différents types d'ions présents à la surface. Un avantage de cet instrument par rapport aux précédents est sa capacité à creuser l'échantillon dynamiquement tout en analysant sa constitution. On peut donc observer l'évolution des différents types d'ions dans le temps au fur et à mesure que l'échantillon est creusé. Cependant, les matériaux organiques sont plus ardues à creuser de manière uniforme que les matériaux inorganiques avec l'appareil utilisé, car la pulvérisation d'ions simples à haute énergie ne préserve pas l'information chimique de ce type de matériau. Il a donc fallu utiliser une méthode adaptée à ce type de matériaux pour que les mesures dynamiques puissent fonctionner avec la combinaison P3HT/PCBM. Pour ce faire, une source de césium à 400 eV a été utilisée pour creuser l'échantillon à basse vitesse. En parallèle à cette opération, les mesures d'analyse de surface ont été effectuées à l'aide d'une source au bismuth. Les conditions expérimentales détaillées des mesures au TOF-SIMS peuvent être trouvées en annexe à la table A.1. En suivant l'évolution en profondeur de certains ions spécifiques aux matériaux des échantillons, il a été possible

Table 4.10: Ions caractéristiques des matériaux à observer au TOF-SIMS

Matériaux	Formule chimique	Ion caractéristique
PCBM	$C_{72}H_{14}O_2$	C_2^-
P3HT	$C_{10}H_{14}S$	S^-
PEDOT:PSS	$C_6H_4O_2S : C_8H_8SO_3$	S^-
ITO	In_2O_3	InO_2^-

d'observer la présence de phases représentant les différentes couches. Pour identifier les différentes couches sur des échantillons, les ions caractéristiques présentés à la table 4.10 ont été observés.

On remarque la faible diversité atomique dans les formules chimiques des matériaux organiques utilisés. Ceux-ci sont effectivement constitués de carbone, hydrogène, oxygène et soufre pour le P3HT et le PEDOT:PSS. Cependant, en considérant la concentration des ions dans chaque molécule, il est possible d'établir des règles permettant de distinguer les différentes phases des matériaux. Or, le PCBM est le matériau ayant la plus haute concentration en carbone. On s'attend donc à ce que l'intensité liée à l'ion C_2^- soit plus haute dans la phase de PCBM que dans la phase de P3HT. De la même manière, la concentration de soufre est supérieure dans le PEDOT:PSS que dans le P3HT. On pourra donc observer une augmentation de l'intensité liée à l'ion S^- lors du passage de la phase de P3HT à la phase PEDOT:PSS.

Les figures 4.19 et 4.20 ci-dessous montrent les données recueillies pour un échantillon sur lequel le PCBM a été déposé à l'aide de dichlorométhane et de limonène respectivement. Les différentes couches des échantillons sont identifiées dans leur partie inférieure selon les mesures d'épaisseur effectuées au profilomètre. Il est à noter que l'échantillon utilisé pour les tests au dichlorométhane et au limonène avait respectivement une couche de P3HT de 75 nm et de 125 nm d'épaisseur. Cette différence d'épaisseur n'a pas une grande importance étant donné qu'on s'intéresse ici au phénomène d'interdiffusion qui a lieu à l'interface P3HT/PCBM. Les trois autres couches des deux échantillons utilisés avaient les mêmes épaisseurs. D'autre part, les courbes d'intensité ont été normalisées sur ces graphiques, car l'intensité n'est pas directement comparable entre les trois types d'ions observés. En effet, chaque ion a une probabilité d'ionisation différente, ce qui affecte le niveau de leur intensité. L'intensité plus élevée d'un ion par rapport à un autre ne signifie donc pas nécessairement que celui-ci est présent en plus forte concentration sur l'échantillon. Pour cette

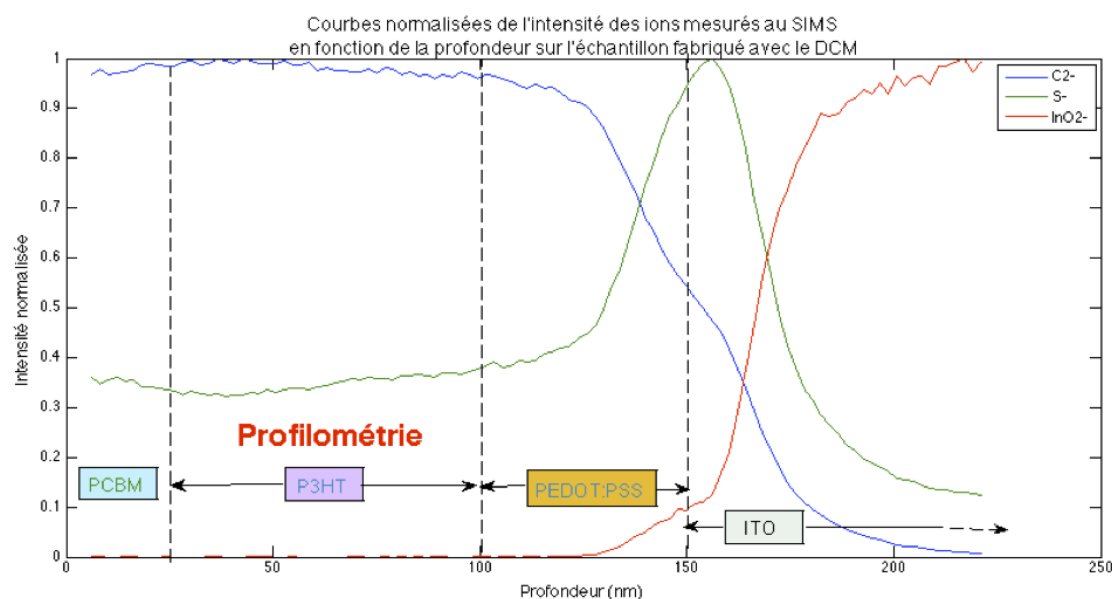


Figure 4.19: Courbes normalisées de l'intensité des ions mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur sur un échantillon avec une couche de PCBM déposée à l'aide de dichlorométhane.

raison, l'information utile de ces graphiques réside dans les variations sur chaque courbe individuelle, rendant la présentation sous forme normalisée plus pratique. D'autre part, la profondeur des cratères a été mesurée au profilomètre suite aux mesures au TOF-SIMS afin de calibrer l'axe des abscisses des figures ci-dessous.

En observant les graphiques des figures précédentes, on remarque qu'il n'y a pas de changement abrupt de l'intensité. On se serait attendu à ce qu'une variation brusque survienne au moins lors de la transition entre la phase de PEDOT:PSS à ITO, car cette deuxième couche est très stable et n'interdiffuse pas. Cependant, on observe un changement de phase réparti sur environ 30 nm caractérisé par une diminution de l'intensité des ions S⁻ et une augmentation des ions InO₂⁻. La couche d'ITO étant d'une rugosité moyenne de 4 nm (section 4.1.1), ce paramètre ne peut expliquer à lui seul l'étalement de l'interface. L'élargissement de l'interface observé entre ces deux éléments serait relié à l'augmentation de la rugosité au fond du cratère durant l'opération de creusage [148]. En effet, l'expulsion des matériaux en surface lors de cette opération n'est pas effectuée de manière parfaitement uniforme, ce qui laisse des irrégularités au fond des cratères. L'augmentation de la rugosité en fonction de la profondeur expliquerait donc pourquoi les couche d'ITO et PEDOT:PSS sont visibles conjointement sur 30 nm. Par ailleurs, lors des mesures effectuées

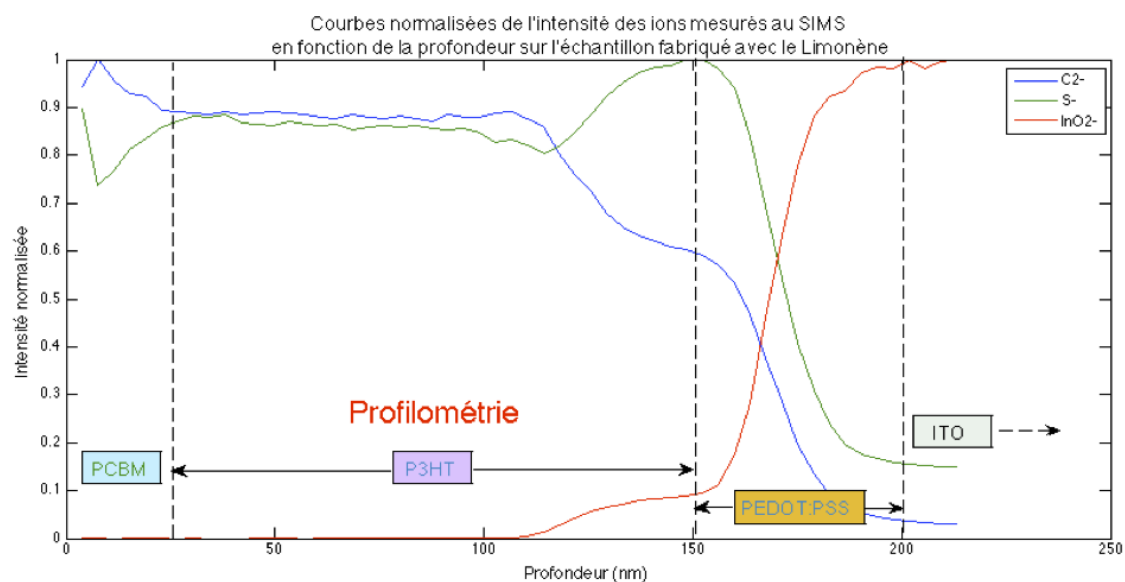


Figure 4.20: Courbes normalisées de l'intensité des ions mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur sur un échantillon avec une couche de PCBM déposée à l'aide de limonène.

au profilomètre pour évaluer la profondeur des cratères, il a aussi été observé que le fond présentait une forte irrégularité. Par contre, étant donné que l'interface P3HT/PCBM est située près de la surface des échantillons, les mesures à ce niveau sont beaucoup moins affectées par ce phénomène.

Ensuite, on observe qu'aucun maximum local de l'intensité de l'ion de carbone, représentant le PCBM, n'est présent près de la surface de l'échantillon fabriqué avec le dichlorométhane (figure 4.19). En effet, le seul maximum de cette courbe se situe plutôt au début de la couche de P3HT, selon les mesures d'épaisseur au profilomètre. Également, celui-ci est très peu distinctif : la pente de la courbe est pratiquement nulle dans cette région. Ceci indique tout d'abord une forte interdiffusion entre les couches de PCBM et P3HT sur cet échantillon. En effet, étant donné la stabilité de l'intensité de l'ion de carbone en fonction de la profondeur, on peut supposer que le PCBM a diffusé en grande partie dans la couche de P3HT. Pour l'échantillon fabriqué avec le limonène, on observe un maximum significatif de l'intensité de l'ion de carbone. Celui-ci est situé dans les premiers 25 nm de la surface de l'échantillon, c'est-à-dire, dans la couche de PCBM selon la profilométrie. Ceci suggère que le dépôt de la couche de PCBM effectué avec le limonène a généré moins d'interdiffusion avec la couche de P3HT que le dichlorométhane. D'autre part, on observe que le maximum

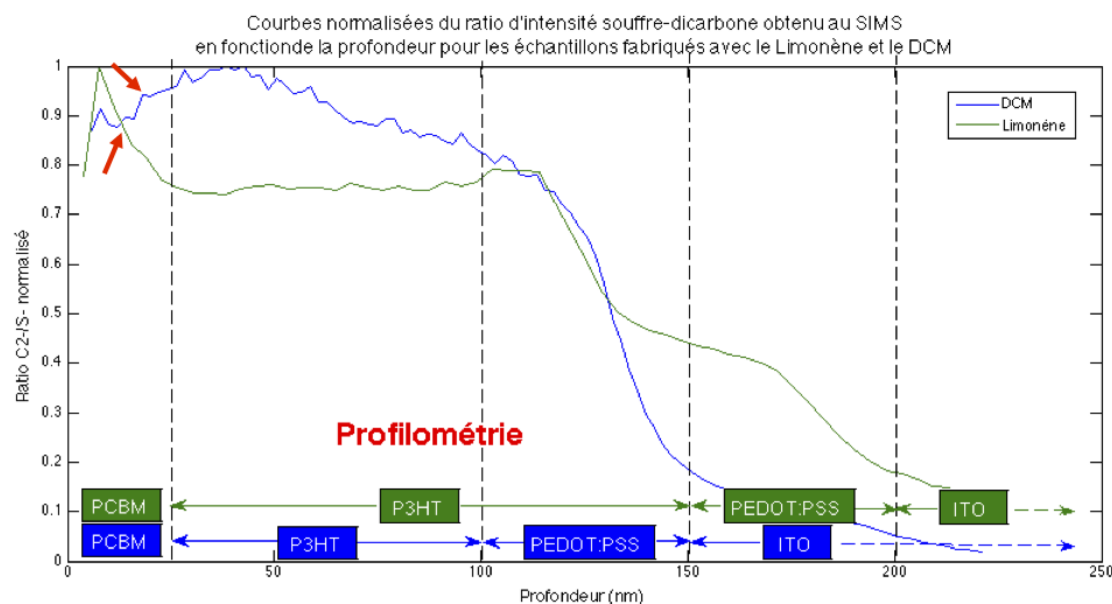


Figure 4.21: Courbes normalisées des ratio d'intensité des ions C_2^-/S^- mesurés au TOF-SIMS en fonction de la profondeur pour les échantillons fabriqués avec le limonène et le dichlorométhane.

d'intensité de l'ion de soufre pour l'échantillon fabriqué avec le dichlorométhane est décalé de 50 nm par rapport au début de la couche de PEDOT:PSS selon la profilométrie. Ce décalage est possiblement relié à une erreur au niveau de la calibration de la profondeur du trou à partir des mesures effectuées au profilomètre. En effet, tel que mentionné précédemment, le fond des trous comportait des irrégularités résultantes de l'opération de creusage. Ceci a pu nuire à la précision des mesures au profilomètre, ce qui expliquerait le décalage du maximum d'intensité des ions de soufre. Celui-ci devrait théoriquement avoir lieu dans la couche de PEDOT:PSS tout comme avec l'échantillon fabriqué avec le limonène.

La figure 4.21 présente un graphique de ratio d'intensité C_2^-/S^- pour les deux échantillons étudiés. Les différentes couches sont identifiées selon les mesures d'épaisseur effectuées au profilomètre au bas du graphique pour chaque échantillon. Les deux courbes présentées ont été normalisées pour la même raison que les courbes des graphiques aux figures 4.19 et 4.20. Celles-ci ne peuvent pas être comparées directement dû à la probabilité d'ionisation qui peut différer entre les ions et entre échantillons. Les variations de chacune des courbes peuvent par contre être utilisées pour tirer des conclusions par rapport à l'interdiffusion P3HT/PCBM des deux échantillons. Effectivement, en observant la courbe du ratio C_2^-/S^- pour l'échantillon préparé avec le limonène, on remarque la présence d'un maximum

au niveau de la couche de PCBM, selon la profilométrie. Celui-ci est suivi d'une pente descendante prononcée. Ceci indique qu'une plus grande quantité de PCBM était présente à cet endroit, ce qui était le résultat escompté. Par contre, on observe sur la courbe de l'échantillon fabriqué avec le dichlorométhane la présence d'un maximum se situant dans la couche de P3HT, selon la profilométrie. Également, la pente du ratio est positive dans la région étant supposé être en PCBM selon la profilométrie. Les flèches rouges mettent en évidence sur cette figure le comportement inverse des pentes de chacune des courbes au niveau de la couche de PCBM. On peut donc conclure que le phénomène d'interdiffusion P3HT/PCBM se manifeste davantage lorsque le dichlorométhane est utilisé comme solvant pour le dépôt de la couche de PCBM sur le P3HT. Ainsi, le limonène peut être considéré comme un meilleur solvant orthogonal que le dichlorométhane à cet égard.

4.2 Performances des cellules photovoltaïques

Afin d'évaluer l'impact des nanostructures générées à l'interface donneur/accepteur sur les performances des cellules solaires organiques, des mesures ont été prises à l'aide d'un simulateur solaire. Cet instrument permet d'illuminer les cellules solaires avec une puissance contrôlée et de mesurer leurs courbes courant-tension en parallèle. À partir de ces mesures, il est possible de calculer leur efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie électrique. Ce paramètre est la référence la plus générale dans l'industrie du photovoltaïque pour comparer les performances des cellules solaires [10].

L'efficacité d'une cellule solaire (*PCE* en anglais) est définie comme étant le rapport entre la puissance électrique maximale générée par celle-ci et la puissance solaire atteignant sa surface (équation 4.2) [10], ce qui s'écrit

$$PCE = \frac{P_{el-max}}{P_{op}} \quad (4.2)$$

où PCE est l'efficacité de conversion énergétique de la cellule solaire, P_{el-max} est la puissance électrique maximale générée par la cellule et P_{op} est la puissance de la lumière atteignant la surface de la cellule. La figure 4.22 montre un exemple de courbe I-V pour une cellule solaire typique avec l'identification des principaux paramètres nécessaires au calcul de l'efficacité.

La puissance électrique est calculée en multipliant le courant par le voltage. Le point du graphique où cette puissance est maximale se situe près du genou de la courbe I-V. Le facteur de remplissage (*Fill Factor* en anglais), présenté en vert sur le graphique, est un paramètre qui joue un rôle important sur l'efficacité des cellules solaire [10]. Graphiquement, il indique la rectangularité de la courbe. En effet, plus une courbe I-V est rectangulaire,

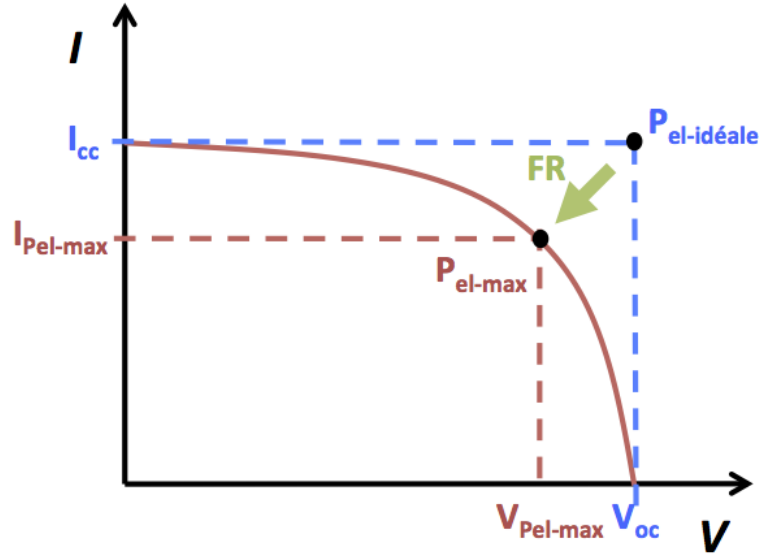


Figure 4.22: Identification des paramètres de performances sur un exemple de courbe I-V d'une cellule solaire.

plus la cellule solaire correspondante est idéale (i.e. faibles pertes). On calcule ce paramètre avec la relation

$$P_{el-max} = FR \cdot P_{el-idéale} = FR \cdot I_{cc} \cdot V_{oc} \quad (4.3)$$

où FR est le facteur de remplissage, $P_{el-idéale}$ est la puissance électrique idéale. Cette dernière se calcule en multipliant le courant en court-circuit (I_{cc}) par la tension en circuit ouvert (V_{oc}). Une cellule solaire idéale aurait donc un facteur de remplissage de 1, ce qui se représenterait graphiquement par une fonction échelon. Cet indicateur n'est cependant pas suffisant à lui seul pour évaluer les performances d'une cellule, car il ne prend pas en considération ses performances optiques, tel que l'absorbance. Pour cette raison, l'efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie électrique est un meilleur indicateur pour la comparaison des performances entre cellules solaires. En combinant les équations 4.3 et 4.4, on obtient la relation entre le facteur de remplissage et l'efficacité:

$$PCE = \frac{FR \cdot I_{cc} \cdot V_{oc}}{P_{op}} \quad (4.4)$$

Les mesures de la caractéristique courant-tension des cellules solaires ont été effectuées à l'aide du simulateur solaire du groupe de Jim Wuest. Cet équipement est constitué

d'une source lumineuse, d'une boîte à gants sous azote et d'une source de tension reliée à un ordinateur. La source lumineuse est calibrée pour émettre le spectre AM 1,5 (*Air Mass* 1,5) représentant le rayonnement solaire observé lorsque les rayons ont traversé 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère terrestre. Il s'agit d'une référence fréquemment utilisée dans l'industrie du photovoltaïque pour mesurer l'efficacité des cellules [10]. Également, l'intensité de la source utilisée était de 100 mW/cm^2 et la température de la boîte à gants de 25°C . La prise de mesures s'effectue en positionnant une plaquette vis à vis la source lumineuse à l'intérieur de la boîte à gants. Chaque plaquette contient quatre cellules solaires identiques, soit une par paire d'électrode ITO/aluminium. Un support muni de huit broches de raccordement est positionné sur la plaquette pour mettre la source de tension en contact avec les cellules solaires.

Ensuite, un balayage est effectué par la source de tension sur chaque cellule à tour de rôle durant l'illumination afin d'obtenir leur caractéristique I-V. La puissance optique reçue à sa surface est estimée par l'appareil en considérant une surface d'exposition de $0,126 \text{ cm}^2$, ce qui lui permet de calculer l'efficacité (PCE) de la cellule (équation 4.2) Il est important de noter que les cellules solaires doivent être maintenues sous azote à partir de la fabrication jusqu'aux mesures de performances. En effet, les matériaux organiques exposés à l'air ambiant peuvent subir de la contamination à l'oxygène, ce qui dégrade les performances des cellules solaires [114]. Néanmoins, les cellules ayant subi des nanoimpressions ont dû être exposées à l'air pendant quelques heures durant l'opération. On peut donc considérer que les cellules nanostructurées sont défavorisées dès le départ au niveau des performances photovoltaïques.

Les cellules solaires préparées pour les mesures au simulateur ont été fabriquées de manière à observer l'influence des paramètres suivants sur leurs performances : l'épaisseur des couches de matériau, le solvant utilisé et la nanostructuration de l'interface P3HT/PCBM. Des cellules de morphologie planaire ont donc été fabriquées avec le limonène et le dichlorométhane de manière à obtenir différentes épaisseurs pour les couches de P3HT et de PCBM. Les combinaisons utilisées avec ces cellules sont présentées à la table 4.11. Pour chaque combinaison de paramètres, deux plaquettes ont été fabriquées, ce qui revient à huit cellules solaires. Ensuite, les cellules de type nanostructurées ont été fabriquées à partir d'échantillons ayant une couche de P3HT de 275 nm. Chacune d'elles a subi une nanoimpression lors des tests E.12 à E.15. Suite à l'opération, une couche de PCBM a été déposée avec la méthode DCM 5 sur le P3HT nanostructuré, résultant en une épaisseur de 24 nm (voir section 3.3.2).

Les paramètres de performance mesurés avec les cellules planaires sont présentés à la

Table 4.11: Performances photovoltaïques des cellules planaires.

Épaisseur P3HT (nm)	Méthode de dépôt PCBM	Épaisseur PCBM (nm)	V_{OC} (mv)	I_{CC} (μA)	FR (%)	PCE (%)
275	DCM 4	51	210 ± 13	$66 \pm 1,9$	$38 \pm 1,1$	$0,04 \pm 0$
275	DCM 5	24	245 ± 81	85 ± 26	$36 \pm 5,2$	$0,06 \pm 0,029$
126	DCM 4	51	270 ± 20	$121 \pm 11,9$	$35 \pm 1,2$	$0,09 \pm 0,010$
126	DCM 5	24	244 ± 29	$147 \pm 13,9$	$38 \pm 2,3$	$0,11 \pm 0,027$
275	Limo 1	24	108 ± 42	$1,4 \pm 0,9$	$25 \pm 2,3$	$< 0,005$
275	Limo 5	14	201 ± 67	$2,0 \pm 0,7$	$29 \pm 4,8$	$< 0,005$
126	Limo 1	24	235 ± 83	$11 \pm 6,5$	$32 \pm 3,7$	$\sim 0,006 \pm 0,005$
126	Limo 5	14	327 ± 41	$13 \pm 0,7$	$33 \pm 3,1$	$0,01 \pm 0$

table 4.11. On constate que l'efficacité obtenue lorsque le limonène a été utilisé pour déposer la couche de PCBM est environ dix fois plus faible que celle obtenue avec le dichlorométhane. En effet, les valeurs d'efficacité pour les cellules fabriquées avec le limonène sont si basses que le logiciel n'a pas suffisamment de décimales pour les afficher. Celui-ci a donc calculé une efficacité nulle pour quelques cellules. Pourtant, l'effet photovoltaïque est bien présent sur les courbes I-V des cellules correspondantes (génération d'énergie électrique), ce qui prouve qu'elles sont fonctionnelles. On peut donc considérer que l'efficacité de ces cellules se situe entre 0% et 0,005%. Ceci dit, plusieurs facteurs peuvent expliquer les différences significatives de performances entre les deux solvants.

Tout d'abord, notons que l'épaisseur de la couche de PCBM déposée avec les méthodes DCM 5 et Limo 1 est de 24 nm dans les deux cas. L'épaisseur des couches de matériau n'est donc pas en cause. Selon la littérature, un facteur qui joue un rôle important sur l'efficacité des cellules solaires est l'interdiffusion P3HT/PCBM. En effet, une interdiffusion plus grande entre ces matériaux augmenterait les performances des cellules solaires pour la morphologie de type planaire [127, 149]. Ceci s'explique par le fait que l'interface entre les deux couches de matériaux est agrandi par ce phénomène, ce qui améliore la collecte des excitons dans les cellules. Donc, les faibles performances obtenues avec le limonène pourraient indiquer une interdiffusion plus modérée entre le P3HT et le PCBM. Ceci rejoindrait les conclusions de l'analyse des mesures effectuées au TOF-SIMS. D'autre part, la structure interne des couches de matériaux est un autre facteur qui peut influencer les performances des cellules solaires. Effectivement, cette propriété est dépendante du solvant utilisé lors du dépôt de matériaux organiques [150–152]. Le dépôt de PCBM effectué avec le limonène pourrait

Table 4.12: Performances photovoltaïques des cellules nanostructurées.

Test de nanoimpression	V_{OC} (mV)	I_{CC} (μA)	FR (%)	η (%)
E.12	$445 \pm 2,9$	$62 \pm 2,6$	$39 \pm 1,2$	$0,083 \pm 0,006$
E.13	$427 \pm 18,6$	$69 \pm 5,8$	$38 \pm 2,0$	$0,09 \pm 0,010$
E.14	$409 \pm 48,8$	$108 \pm 3,3$	$34 \pm 3,6$	$0,12 \pm 0,028$

donc avoir une structure interne moins favorable à la circulation du courant qu'avec le dichlorométhane. Ceci pourrait être validé en effectuant des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (*GISAXS* en anglais) afin d'observer les propriétés structurales des couches de matériaux [42, 68, 151].

À partir de résultats présentés à la table 4.11, on peut également constater que l'épaisseur des couches de P3HT et PCBM joue un rôle sur les performances des cellules. En effet, les cellules ayant une couche de P3HT plus mince (126 nm) ont démontré une efficacité deux fois plus haute qu'avec les couches plus épaisses (275 nm). Le même principe s'applique avec la couche de PCBM : les couches plus minces ont obtenu de meilleures performances avec chaque solvant respectif. Selon la littérature, les épaisseurs des couches menant aux performance optimales avec cette combinaison de matériaux serait de 100 nm pour les deux couches combinées [21, 38, 39], ce qui concorde avec les résultats. Toutefois, rappelons que l'épaisseur des couches de P3HT avait été augmentée de manière à favoriser la nanoimpression du matériau. L'optimisation de l'épaisseur des matériaux n'était donc pas la priorité de ce projet.

Ensuite, les performances obtenues pour les cellules solaires nanostructurées sont présentées dans la table 4.12. Notons tout d'abord que le test de nanoimpression E.15 ne figure pas dans cette table alors que sa fabrication avait été complétée. Les cellules de cette plaquette ne montraient effectivement pas d'effet photovoltaïque lors des mesures. Les courbes I-V obtenues présentaient une relation linéaire, ce qui équivaut à une simple résistance. Ce type de problème survient sur environ 10% des plaquettes fabriquées, qu'elles soient planaires ou nanostructurées. Cela signifie qu'une des étapes de la fabrication a été mal exécutée.

Ceci dit, les trois autres plaquettes nanostructurées présentaient un effet photovoltaïque. En effet, on constate que l'efficacité moyenne des trois plaquettes nanoimprimées est supérieure d'un facteur variant entre 1,4 et 2 par rapport à l'efficacité des cellules planaires ayant les mêmes paramètres de fabrication (i.e. P3HT : 275 nm; DCM 5; PCBM : 24 nm).

Cependant, l'observation du coin de la plaquette du test E.12 au microscope électronique (voir section 4.1.2, montage E) avait démontré qu'une très faible portion de la surface de l'échantillon présentait des nanostructures. Rappelons que les plaquettes des tests E.12 et E.13 ont toutes deux été nanoimprimées avec un moule traité au FDTS dans les mêmes conditions. On peut donc s'attendre à ce que la plaquette du test E.13 ait également une surface peu nanostructurée. Cette dernière a effectivement une efficacité du même ordre de grandeur que les cellules solaires du test E.12, soit environ 0,09%. L'augmentation de l'efficacité pour ces cellules serait donc principalement reliée à un autre facteur que les nanostructures.

D'autre part, les observations des plaquettes au MEB ont démontré que les défauts de surfaces et la rugosité du moule étaient transmis sur la couche de P3HT lors des nanoimpressions. Ces structures sont de dimensions beaucoup plus grandes que les nanobâtonnets formés par les nanopores. En effet, selon les mesures effectuées au profilomètre, les moules polis avec la méthode A ont une rugosité moyenne de 228 nm comparativement à environ 35 nm de diamètre pour les nanobâtonnets (section 2.4.2). Certains articles relatent avoir obtenu une amélioration des performances avec cette combinaison de matériaux après avoir imposé une nanostructure du même ordre de grandeur que cette rugosité [153, 154]. On peut donc présumer que l'amélioration de performance des plaquettes nanostructurées E.12 et E.13 était principalement reliée au transfert de la rugosité du moule sur la couche de P3HT étant donné la portion négligeable de nanobâtonnets.

En revanche, les quatre cellules solaires de la plaquette du test E.14 ont obtenu des efficacités supérieures à toutes les autres cellules. Celles-ci étaient de 0,1%, 0,1%, 0,12% et 0,16%, ce qui revient à 0,12% en moyenne. Tout comme la cellule du test E.13, cette plaquette n'a pas été observée au microscope électronique pour éviter d'abimer les matériaux lors des manipulations ou de contaminer la surface à l'oxygène. Malgré cela, plusieurs éléments indiquent que cette plaquette a été nanostructurée avec succès selon les critères établis (voir section 4.1.2), entre autres, la forte adhérence observée lors de la séparation du moule et de l'échantillon, l'atteinte du seuil de 25 nm et l'absence de traces de P3HT à la surface du moule suite à la séparation.

Par ailleurs, le moule utilisé pour cette nanoimpression avait la même rugosité que les moules des tests E.12 et E.13. Étant donné que les cellules solaires fabriquées à partir du test E.14 ont obtenu une efficacité plus haute que celles des deux autres tests, on ne peut donc pas associer cette hausse d'efficacité au simple transfert de la rugosité du moule. Or, on peut considérer que la nanoimpression du test E.14 a été un succès. Par contre, il n'est pas possible d'estimer quel pourcentage de la surface a été nanostructurée avec cette

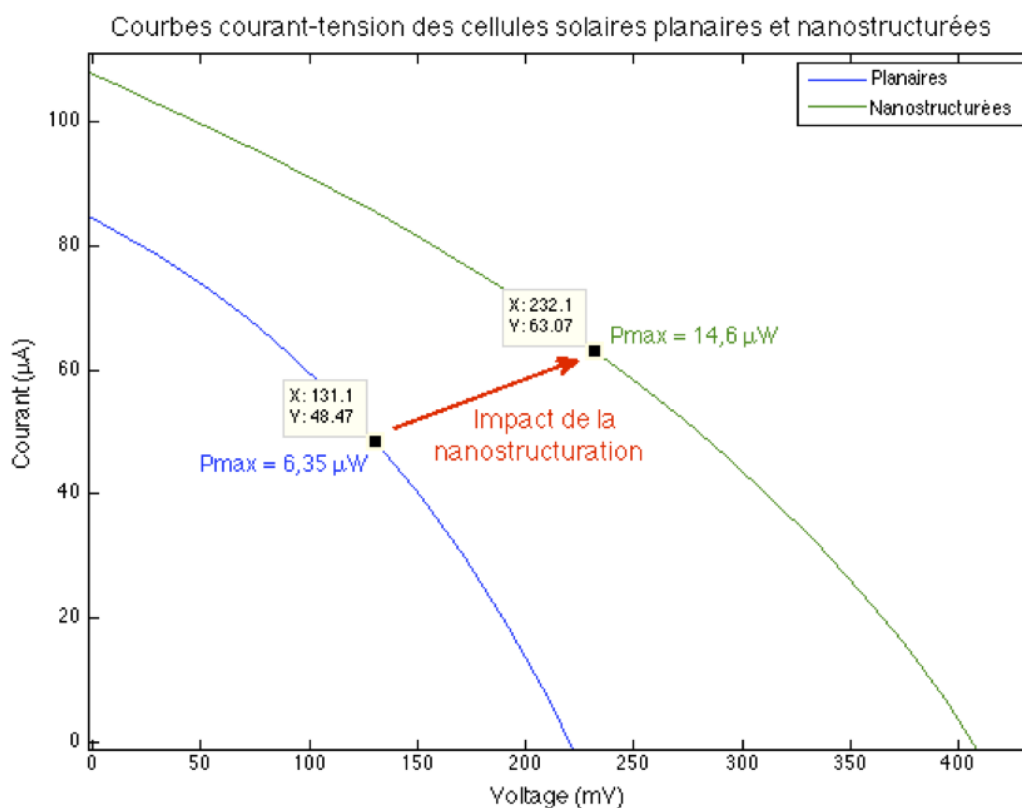


Figure 4.23: Courbes courant-tension des cellules solaires planaires et nanostructurées.

nanoinpression. En considérant la taille des pores du moule utilisé, on peut approximer les dimensions des nanobâtonnets de la plaquette à 32 nm de diamètre et de 58 nm de distance inter-bâtonnets. À partir de ces observations, on peut donc considérer que seule la plaquette du test E.14 a subi une nanoinpression suffisamment bonne pour pouvoir évaluer l'impact des nanostructures sur les performances des cellules solaires organiques. L'efficacité moyenne des cellules de cette plaquette est du double des cellules planaires du même type (i.e. P3HT : 275 nm; DCM 5; PCBM : 24 nm).

Finalement, la figure 4.23 présente une comparaison entre les courbes I-V moyenne des cellules nanostructurées (E.14 seulement) et planaires. Tout d'abord, on constate que le ratio entre les puissances maximales des deux types de cellules est plus grand que le ratio de l'efficacité de ces mêmes cellules. En effet, on obtient 2,3 pour le ratio de puissance ($14,6 \mu\text{W} \div 6,35 \mu\text{W}$) et 2 pour le ratio d'efficacité ($0,12\% \div 0,06\%$). Ceci est relié au fait que les valeurs d'efficacité sont arrondies grossièrement par l'appareil. Tel que mentionné

précédemment, l'efficacité contient uniquement deux décimales. Cela fait en sorte que les faibles efficacités calculées par l'appareil perdent beaucoup de précision. Ce problème n'est pas présent avec les valeurs de courant et tension mesurée par l'appareil, car leur ordre de grandeur ne se rapproche pas de la limite de l'appareil.

Or, le ratio calculé avec les puissances maximales des courbes I-V est donc plus précis que le ratio des efficacités. On peut donc considérer que les cellules nanostructurées selon le test E.14 ont obtenu une efficacité $2,3 \pm 0,6$ fois plus élevée que les cellules planaires de même constitution (i.e. P3HT : 275 nm; DCM 5; PCBM : 24 nm). D'autre part, on observe également que le facteur de remplissage n'a pas augmenté sur la cellule nanostructurée E.14 par rapport aux cellules planaires. En effet, on obtient 36% pour les cellules planaires et 34% pour la cellule nanostructurée, ce qui est semblable. Par contre, le voltage en circuit ouvert et le courant de court-circuit ont augmentés suite à l'ajout des nanostructures. En effet, ces deux paramètres ont passé de 245 mV à 409 mV et de 85 μ A à 108 μ A entre les cellules planaires et nanostructurées.

En bref, le dichlorométhane s'est voulu être un solvant menant à des efficacités de conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique environ dix fois plus élevés que le limonène pour le dépôt de la couche de PCBM avec les cellules planaires. Cependant, cette différence est potentiellement liée au fait que le dichlorométhane génère plus d'interdiffusion P3HT/PCBM que le limonène. Également, les résultats ont démontré que l'efficacité des cellules nanostructurées était $2,3 \pm 0,6$ fois plus élevée en moyenne que les cellules planaires correspondantes.

À titre indicatif, l'efficacité des hétérojonctions en volume optimisées (*bulk heterojunction* en anglais) est de quatre à sept fois supérieure aux hétérojonction planaires avec la combinaison P3HT:PCBM [33, 127]. Ces ratios dépendent cependant de nombreux facteurs dont l'optimisation respective des deux type de morphologies. Ces valeurs sont donc à considérer avec un grain de sel. D'autre part, la morphologie nanostructurée ayant pu être fabriquée dans ce projet est loin d'être parfaite. En effet, la hauteur obtenue des nanobâtonnets était d'au plus 35 nm alors que la hauteur visée était d'environ 100 nm. Ensuite, la proportion la plus élevée de surface nanostructurée ayant pu être observée était de 25%. Également, la fabrication des cellules nanostructurées a nécessité de sortir celles-ci de leur environnement sous azote durant quelques heures, ce qui dégrade leur performances [114]. La prochaine étape serait donc de tenter d'optimiser le processus de fabrication des cellules solaires nanostructurées afin de valider si celles-ci peuvent obtenir de meilleures performances photovoltaïques que les cellules ayant une hétérojonction en volume.

Chapitre 5

CONCLUSION

En résumé, l'objectif du projet était d'étudier l'impact de la nanostructuration de cellules solaires organiques sur leurs performances. L'hypothèse était que les nanostructures présentes à l'interface entre les matériaux actifs des cellules auraient comme effet d'augmenter leur efficacité de conversion d'énergie solaire en énergie électrique. Pour mieux positionner les résultats de ce projet par rapport à la littérature, deux semi-conducteurs organiques de références ont été utilisés pour la fabrication des cellules solaires : le PCBM, un dérivé du C₆₀, et le P3HT, un polymère. La méthode de nanoimpression a été choisie pour réaliser la fabrication des nanostructures sur le P3HT. Celle-ci fut sélectionnée en raison de sa capacité à nanostructurer rapidement de grandes surfaces par rapport à d'autres méthodes et en raison de son faible coût d'utilisation.

L'utilisation de la méthode de nanoimpression requiert l'usage d'un moule permettant de former des nanostructures sur le matériau nanoimprimé. Dans le cadre de ce projet, des moules en alumine nanoporeuse ont été fabriqués à l'aide de la méthode d'anodisation de l'aluminium en deux temps développée par *Masuda et al.*. Celle-ci permet de générer un réseau de nanopores hautement ordonnés à la surface d'une plaque en aluminium par un traitement électrochimique. Des mesures au MEB ont confirmé le succès du traitement. Ainsi, des moules recouverts de pores ayant des diamètres variant entre 10 et 50 nm ont pu être fabriqués avec cette méthode. Ceux-ci furent ensuite traités avec un agent antiadhésif afin de faciliter la séparation du polymère suite aux nanoimpressions. Deux différents agents antiadhésifs ont été testés : le PDMS et le FDTS. Des mesures d'angles de contact effectuées sur les moules démontrèrent que le traitement au FDTS résulte en une surface plus hydrophobe que celui au PDMS. Effectivement, les angles de contact mesurés sur les moules traités au FDTS étaient de 131° en moyenne contre 120° en moyenne pour le traitement au PDMS.

Ensuite, les cellules solaires ont été fabriquées à partir de plaquettes de verre munies de quatre électrodes d'ITO. Tout d'abord, les couches de PEDOT:PSS et P3HT furent déposées à la tournette suite au nettoyage des plaquettes. La concentration de la solution de P3HT a pu être variée afin d'obtenir des couches d'épaisseur différente. Cette couche fut ensuite nanoimprimée avec les moules pour la fabrication des cellules nanostructurées. Suite à l'opération, une couche PCBM a été déposée avec deux solvants différents : le dichloromé-

thane et le limonène. Ces solvants, dits orthogonaux, solubilisent le PCBM et non le P3HT. Le dichlorométhane est un solvant de référence avec la combinaison P3HT-PCBM. Celui-ci est reconnu pour générer un phénomène d'interdiffusion entre les deux couches de matériaux lors du dépôt. Le limonène, un nouveau solvant orthogonal testé ici pour la première fois, a été utilisé pour tenter de diminuer l'ampleur du phénomène d'interdiffusion. Des mesures obtenues au SIMS ont confirmé que ce nouveau solvant génère effectivement moins d'interdiffusion que le dichlorométhane entre les deux couches de matériau. Finalement, quatre électrodes furent ajoutées par évaporation thermique pour compléter la fabrication des cellules solaires organiques.

L'étape de nanoimpression de la couche de P3HT s'est montrée la plus ardue du processus de fabrication des cellules solaires. Tel que discuté au chapitre 4, les dimensions des pores, la pression appliquée et la tension superficielle des moules sont trois paramètres critiques pour obtenir des nanoimpressions réussies. En effet, les résultats ont permis d'identifier la présence d'un seuil à atteindre, dépendant de ces trois paramètres, pour que le polymère puisse s'infiltrer dans les pores des moules. Si un moule plus hydrophobe est utilisé, une plus grande pression doit être appliquée pour que le P3HT puisse pénétrer dans les pores. Ainsi, les moules traités au FDTS se sont avérés moins efficaces que ceux traités au PDMS. Des pressions allant jusqu'à 7720 kPa ont pu être appliquées sur l'empilage moule-échantillon avec le cinquième montage utilisé. Malgré la forte pression appliquée, le polymère n'a jamais été en mesure de s'infiltrer jusqu'au fond des pores. En effet, la profondeur de ceux-ci était d'environ 100 nm alors que la hauteur des nanobâtonnets était tout au plus de 35 nm. Pour améliorer cet aspect, un agent antiadhésif dont la tension superficielle serait contrôlable avec la température pourrait être utilisé. D'autre part, une autre difficulté a été rencontrée au niveau de la surface de contact moule-échantillon lors des nanoimpressions. Effectivement, un maximum de seulement 25% de la surface des échantillons a pu être nanostructurée. Les meilleurs moules à tous les niveaux pour les nanoimpressions étaient minces (0,1 mm) et déformables. Ceux-ci ont obtenu de meilleurs résultats que les tous les autres moules malgré leur plus forte rugosité. Pour améliorer le processus de nanoimpression, il a été déterminé que des moules plus flexibles ou déformables devaient être utilisés.

Finalement, des mesures de performances photovoltaïques ont été effectuées sur les cellules solaires organiques. Pour ce faire, un simulateur solaire a été utilisé pour mesurer la caractéristique courant-tension des cellules. Les résultats obtenus démontrèrent que le dépôt du PCBM au dichlorométhane menait à des cellules ayant une efficacité de conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique environ dix fois plus élevée qu'avec le

limonène. Ceci est potentiellement relié au fait que l'interdiffusion P3HT/PCBM est moins grande avec le limonène qu'avec le dichlorométhane. Également, la structure interne des couches déposées peut varier avec chacun des solvants, ce qui affecte leurs performances. Des mesures au GISAXS permettraient d'identifier lequel des deux phénomènes est responsable des différences de performances. Ensuite, une comparaison entre les résultats des cellules planaires et des cellules nanostructurées a permis d'établir que ces dernières présentaient en moyenne une efficacité $2,3 \pm 0,6$ fois plus élevée que les cellules planaires. En effet, les cellules planaires ont obtenu une puissance maximale de $6,35 \mu\text{W}$ en moyenne tandis que les cellules nanostructurées ont obtenu $14,6 \mu\text{W}$ en moyenne. Également, le voltage en circuit ouvert et le courant de court-circuit sont passés de 245 mV et $85 \mu\text{A}$ à 409 mV et $108 \mu\text{A}$ avec l'ajout des nanostructures. D'autre part, ces résultats ont été obtenus sans effectuer l'optimisation des paramètres de fabrication des cellules solaires. De plus, tel que mentionné précédemment, les nanostructures obtenues par nanoimpression étaient loin d'être optimales. Donc, les performances des cellules solaires nanostructurées peuvent certainement être améliorées d'avantage. Bref, on peut conclure que les cellules solaires organiques P3HT:PCBM ayant subi la nanostructuration de leur hétérojonction ont obtenu de meilleures performances photovoltaïques que les cellules planaires. Ceci rejoint donc l'hypothèse de départ du projet.

Annexe A

ANNEXE

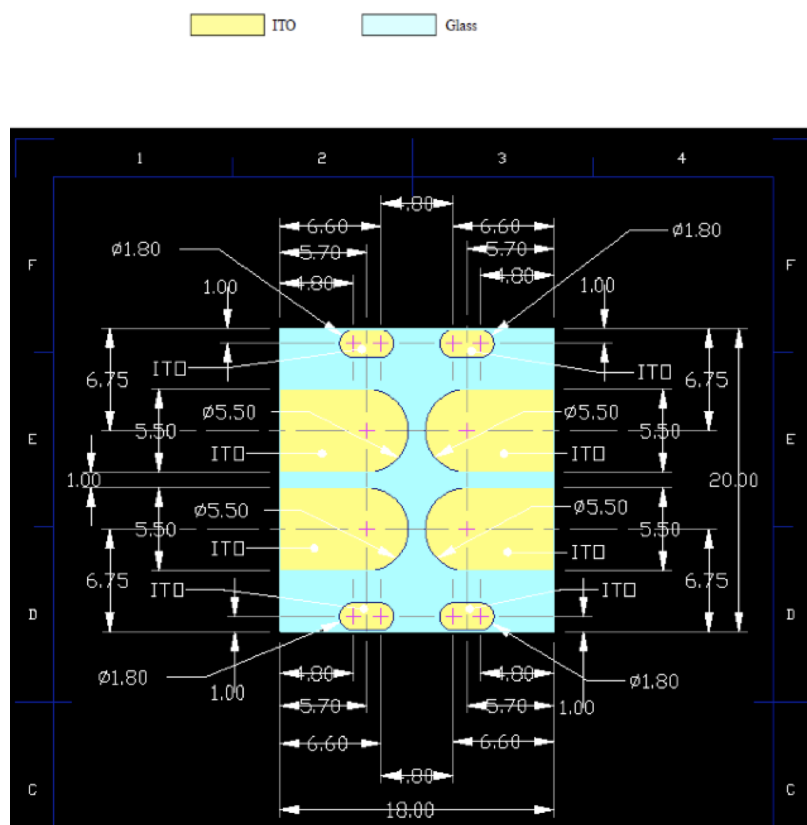


Figure A.1: Patron utilisé par *Colorado Concept Coatings LLC* pour déposer la couche d'ITO sur les plaquettes de verre

Table A.1: Conditions expérimentales lors des mesures d'interdiffusion P3HT/PCBM au TOF-SIMS

Appareil		ION-TOF SIMS IV
Source		BiI
Énergie		15.0 kV
Courant ionique		0.53 pA
Pulse		19.1 ns
Mode des lentilles		bunched
Profondeur analysée		10 Å maximum
Pression		5 x 10 ⁻⁹ Torr
Neutralisation de charge		2.35 A
Spectroscopie	Résolution en masse	H/Si 0.8 ns
		²⁹ Si >8000
	Surface analysée 50 µm x 50 µm	
	Résolution spectrales 128 x 128 pixels	
Images	Surface analysée 500 µm x 500 µm	
	Résolution spectrales 128 x 128 pixels	
Profils	Source Cs+	
	Énergie 400 V	
	Surface pulvérisée 200 µm x 200 µm	

RÉFÉRENCES

- [1] F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, et C. J. Brabec, “Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 100, pp. 138–146, 2012.
- [2] “<http://toxnet.nlm.nih.gov/>”. TOXNET.
- [3] V. Smil, *Energy transitions: history, requirements, prospects*. ABC-CLIO, 2010.
- [4] I. E. Agency, “2014 key world energy statistics”, 2014.
- [5] T. Gasser, C. Guivarch, K. Tachiiri, C. Jones, et P. Ciais, “Negative emissions physically needed to keep global warming below two degrees celsius”, *Nature Communications*, vol. 6, pp. 1–7, 2015.
- [6] P. M. Vitousek, J. D. Aber, R. W. Howarth, G. E. Likens, P. A. Matson, D. W. Schindler, W. H. Schlesinger, et D. G. Tilman, “Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences”, *Ecological Applications*, vol. 7, no. 3, pp. 737–750, 1997.
- [7] J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, et P. Hawthorne, “Land clearing and the biofuel carbon debt”, *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1235–1238, 2008.
- [8] C. Parmesan, “Ecological and evolutionary responses to recent climate change”, *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, pp. 637–669, 2006.
- [9] N. S. Lewis, “Toward cost-effective solar energy use”, *Science*, vol. 315, no. 5813, pp. 798–801, 2007.
- [10] A. Luque et S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, 2010.
- [11] S. Chu et A. Majumdar, “Opportunities and challenges for a sustainable energy future”, *Nature*, vol. 488, no. 7411, pp. 294–303, 2012.
- [12] “<http://www.bloomberg.com/bloomberg>”. Bloomberg Business, 2015.

- [13] W. Tress, *Organic Solar Cells: Theory, Experiment, and Device Simulation*, vol. 208. Springer, 2014.
- [14] S. B. Darling et F. You, “The case for organic photovoltaics”, *RSC Advances*, pp. 17633–17648, 2013.
- [15] G. Li, R. Zhu, et Y. Yang, “Polymer solar cells”, *Nature Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 153–161, 2012.
- [16] R. R. Lunt, T. P. Osedach, P. R. Brown, J. A. Rowehl, et V. Bulović, “Practical roadmap and limits to nanostructured photovoltaics”, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 48, pp. 5712–5727, 2011.
- [17] “<http://www.nrel.gov>”. National Renewable Energy Laboratory (NREL), 2015.
- [18] J. Kim, K. Kim, S. H. Ko, et W. Kim, “Optimum design of ordered bulk heterojunction organic photovoltaics”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 11, pp. 3021–3024, 2011.
- [19] B. Ray et M. Alam, “Optimum morphology and performance gains of organic solar cells”, dans *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, pp. 003477–003481, june 2011.
- [20] P. Granero, V. S. Balderrama, J. Ferre-Borrull, J. Pallares, et L. F. Marsal, “Two-dimensional finite-element modeling of periodical interdigitated full organic solar cells”, *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 4, p. 043107, 2013.
- [21] M. T. Dang, L. Hirsch, et G. Wantz, “P3HT:PCBM, best seller in polymer photovoltaic research”, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3597–3602, 2011.
- [22] W. Zhou, *Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication: An Enabling Process for Nanofabrication*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [23] Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov, et W. Hu, “Nanoimprinted polymer solar cell”, *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 2877–2892, 2012.
- [24] *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, pp. 1–116. Wiley-VCH Verlag GmbH And Co. KGaA, 2008.
- [25] T. Benanti et D. Venkataraman, “Organic solar cells: An overview focusing on active layer morphology”, *Photosynthesis Research*, vol. 87, pp. 73–81, 2006.

- [26] B. Thompson et J. Fréchet, “Polymer–fullerene composite solar cells”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 58–77, 2008.
- [27] G. L. C. Paulus, M.-H. Ham, et M. S. Strano, “Anomalous thickness-dependence of photocurrent explained for state-of-the-art planar nano-heterojunction organic solar cells”, *Nanotechnology*, vol. 23, no. 9, p. 095402, 2012.
- [28] R. R. Lunt, J. B. Benziger, et S. R. Forrest, “Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors”, *Advanced Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 1233–1236, 2010.
- [29] “https://en.wikipedia.org/wiki/organic_solar_cell”. Wikipedia Image, 2015.
- [30] F. Yang, M. Shtein, et S. R. Forrest, “Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell”, *Nature Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 37–41, 2004.
- [31] B. Ray, P. Nair, et M. Alam, “Unraveling the role of morphology on organic solar cell performance”, *Arxiv preprint arXiv:1011.0956*, 2010.
- [32] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, et N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics: concepts and realization*, vol. 60. Springer Science & Business Media, 2013.
- [33] K. H. Lee, Y. Zhang, P. L. Burn, I. R. Gentle, M. James, A. Nelson, et P. Meredith, “Correlation of diffusion and performance in sequentially processed P3HT/PCBM heterojunction films by time-resolved neutron reflectometry”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 2593–2598, 2013.
- [34] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, et A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions”, *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1790, 1995.
- [35] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu, et S. B. Darling, “Hierarchical nanomorphologies promote exciton dissociation in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells”, *Nano Letters*, vol. 11, no. 9, pp. 3707–3713, 2011.
- [36] F. Yang et S. R. Forrest, “Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells”, *ACS Nano*, vol. 2, no. 5, pp. 1022–1032, 2008.
- [37] J.-T. Chen et C.-S. Hsu, “Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications”, *Polymer Chemistry*, vol. 2, pp. 2707–2722, 2011.

- [38] X. Yang et J. Loos, “Toward high-performance polymer solar cells: the importance of morphology control”, *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1353–1362, 2007.
- [39] V. S. Gevaerts, L. J. A. Koster, M. M. Wienk, et R. A. J. Janssen, “Discriminating between bilayer and bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells using the external quantum efficiency”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 9, pp. 3252–3255, 2011.
- [40] S. Günes, H. Neugebauer, et N. S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells”, *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–1338, 2007.
- [41] T. Kim, H. Yoon, H.-J. Song, N. Haberkorn, Y. Cho, S. H. Sung, C. H. Lee, K. Char, et P. Theato, “Toward mass producible ordered bulk heterojunction organic photovoltaic devices”, *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 33, no. 23, pp. 2035–2040, 2012.
- [42] D. Chen, W. Zhao, et T. P. Russell, “P3HT nanopillars for organic photovoltaic devices nanoimprinted by AAO templates”, *ACS Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1479–1485, 2012.
- [43] Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov, et W. Hu, “Effects of nanostructure geometry on nanoimprinted polymer photovoltaics”, *Nanoscale*, vol. 6, pp. 7576–7584, 2014.
- [44] S. Y. Chou, P. R. Krauss, et P. J. Renstrom, “Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers”, *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 21, pp. 3114–3116, 1995.
- [45] P. M. Mendes, S. Jacke, K. Critchley, J. Plaza, Y. Chen, K. Nikitin, R. E. Palmer, J. A. Preece, S. D. Evans, et D. Fitzmaurice, “Gold nanoparticle patterning of silicon wafers using chemical e-beam lithography”, *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3766–3768, 2004.
- [46] F. Watt, A. Bettiol, J. Van Kan, E. Teo, et M. Breese, “Ion beam lithography and nanofabrication: a review”, *International Journal of Nanoscience*, vol. 4, no. 03, pp. 269–286, 2005.
- [47] A. A. Tseng, A. Notargiacomo, et T. Chen, “Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 23, no. 3, pp. 877–894, 2005.

- [48] G.-Y. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S.-Y. Wang, W. M. Tong, et R. S. Williams, "Vapor-phase self-assembled monolayer for improved mold release in nanoimprint lithography", *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1158–1161, 2005.
- [49] C. Huang, Y. Lin, Y. Shen, et Y. Fan, "Optimal processing for hydrophobic nanopillar polymer surfaces using nanoporous alumina template", *Applied Surface Science*, vol. 305, no. 0, pp. 419–426, 2014.
- [50] M. J. Lee, N. Y. Lee, J. R. Lim, J. B. Kim, M. Kim, H. K. Baik, et Y. S. Kim, "Anti-adhesion surface treatments of molds for high-resolution unconventional lithography", *Advanced Materials*, vol. 18, no. 23, pp. 3115–3119, 2006.
- [51] S. Lee, S. Lee, et D. Choi, "Cost-effective, large-area, reusable nanoimprint molds for polymer nanostructures", *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 62, no. 3, pp. 373–376, 2013.
- [52] K.-S. Kim, J.-H. Kim, H.-J. Lee, et S.-R. Lee, "Tribology issues in nanoimprint lithography", *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 5–12, 2010.
- [53] Y. Hirai, S. Yoshida, et N. Takagi, "Defect analysis in thermal nanoimprint lithography", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 21, no. 6, pp. 2765–2770, 2003.
- [54] S. Y. Chou, "Nanoimprint lithography and lithographically induced self-assembly", *MRS Bulletin*, vol. 26, pp. 512–517, 2001.
- [55] J. Wang, "Tutorial: Status of nanoimprint lithography and device applications", *Proceedings SPIE 6013, Optoelectronic Devices: Physics, Fabrication, and Application II*, no. 601302, pp. 1–15, 2005.
- [56] S. Baek, J. B. Park, W. Lee, S.-H. Han, J. Lee, et S.-H. Lee, "A facile method to prepare regioregular poly(3-hexylthiophene) nanorod arrays using anodic aluminium oxide templates and capillary force", *New Journal of Chemistry*, vol. 33, pp. 986–990, 2009.
- [57] N. Haberkorn, J. S. Gutmann, et P. Theato, "Template-assisted fabrication of free-standing nanorod arrays of a hole-conducting cross-linked triphenylamine derivative: Toward ordered bulk-heterojunction solar cells", *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1415–1422, 2009.

- [58] L. Chen, X. Deng, J. Wang, K. Takahashi, et F. Liu, “Defect control in nanoimprint lithography”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 23, no. 6, pp. 2933–2938, 2005.
- [59] S. Park, Z. Song, L. Brumfield, A. Amirsadeghi, et J. Lee, “Demolding temperature in thermal nanoimprint lithography”, *Applied Physics A*, vol. 97, no. 2, pp. 395–402, 2009.
- [60] P. G. de Gennes, “Wetting: statics and dynamics”, *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, pp. 827–863, Jul 1985.
- [61] J. W. Krumpfer et T. J. McCarthy, “Rediscovering silicones: “unreactive” silicones react with inorganic surfaces”, *Langmuir*, vol. 27, no. 18, pp. 11514–11519, 2011.
- [62] M. Aryal, F. Buyukserin, K. Mielczarek, X.-M. Zhao, J. Gao, A. Zakhidov, et W. W. Hu, “Imprinted large-scale high density polymer nanopillars for organic solar cells”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 26, no. 6, pp. 2562–2566, 2008.
- [63] M. Aryal, K. Trivedi, et W. W. Hu, “Nano-confinement induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography”, *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3085–3090, 2009. PMID: 19731931.
- [64] Y. Zhao, G. Yuan, P. Roche, et M. Leclerc, “A calorimetric study of the phase transitions in poly(3-hexylthiophene)”, *Polymer*, vol. 36, no. 11, pp. 2211–2214, 1995.
- [65] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, et S. Choulis, “Thermal degradation mechanisms of pedot: Pss”, *Organic Electronics*, vol. 10, no. 1, pp. 61–66, 2009.
- [66] M. Steinhart, “Supramolecular organization of polymeric materials in nanoporous hard templates”, dans *Self-Assembled Nanomaterials II*, pp. 123–187, Springer, 2008.
- [67] J. Martin et C. Mijangos, “Tailored polymer-based nanofibers and nanotubes by means of different infiltration methods into alumina nanopores”, *Langmuir*, vol. 25, no. 2, pp. 1181–1187, 2008.
- [68] J. S. Kim, Y. Park, D. Y. Lee, J. H. Lee, J. H. Park, J. K. Kim, et K. Cho, “Poly(3-hexylthiophene) nanorods with aligned chain orientation for organic photovoltaics”, *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 4, pp. 540–545, 2010.

- [69] R. Kwak, H. E. Jeong, et K. Y. Suh, “Fabrication of monolithic bridge structures by vacuum-assisted capillary-force lithography”, *Small*, vol. 5, no. 7, pp. 790–794, 2009.
- [70] H. Lan et Y. Ding, “Nanoimprint lithography”, *School of Mechanical Engineering, Shandong University*, 2010.
- [71] D.-H. Ko, J. R. Tumbleston, A. Gadisa, M. Aryal, Y. Liu, R. Lopez, et E. T. Samulski, “Light-trapping nano-structures in organic photovoltaic cells”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 16293–16303, 2011.
- [72] J.-Y. Chen, M.-H. Yu, C.-Y. Chang, Y.-H. Chao, K. W. Sun, et C.-S. Hsu, “Enhanced performance of organic thin film solar cells using electrodes with nanoimprinted light-diffraction and light-diffusion structures”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6164–6169, 2014.
- [73] Y. Chen, “Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review”, *Microelectronic Engineering*, vol. 135, pp. 57–72, 2015.
- [74] Z. Su et W. Zhou, “Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides”, *Advanced Materials*, vol. 20, no. 19, pp. 3663–3667, 2008.
- [75] P.-L. Chen, C.-T. Kuo, T.-G. Tsai, B.-W. Wu, C.-C. Hsu, et F.-M. Pan, “Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization”, *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 17, pp. 2796–2798, 2003.
- [76] X. Wang, S. Zhang, et L. Sun, “A two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes”, *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4694–4698, 2011. 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Coatings.
- [77] “<http://www.world-aluminium.org/>”. World Aluminium.
- [78] “<http://www.ilzsg.org/>”. International Lead and Zinc Study Group.
- [79] S. L. Lim, Y. Liu, G. Liu, S. Y. Xu, H. Y. Pan, E.-T. Kang, et C. K. Ong, “Infiltrating P3HT polymer into ordered TiO₂ nanotube arrays”, *Physica Status Solidi A*, vol. 208, no. 3, pp. 658–663, 2011.
- [80] Z. Shi, G. Song, et A. Atrens, “Influence of the β phase on the corrosion performance of anodised coatings on magnesium–aluminium alloys”, *Corrosion Science*, vol. 47, no. 11, pp. 2760–2777, 2005.

- [81] F. Keller, M. Hunter, et D. Robinson, “Structural features of oxide coatings on aluminum”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 100, no. 9, pp. 411–419, 1953.
- [82] H. Masuda et K. Fukuda, “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995.
- [83] M. T. Wu, I. C. Leu, et M. H. Hon, “Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization”, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 20, no. 3, pp. 776–782, 2002.
- [84] L. Zaraska, G. D. Sulka, J. Szeremeta, et M. Jaskuła, “Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (aa1050) and high purity aluminum”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 14, pp. 4377–4386, 2010.
- [85] A. Parrish, *Mechanical engineer’s reference book*. Elsevier, 2014.
- [86] O. Jessensky, F. Müller, et U. Gösele, “Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina”, *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 10, pp. 1173–1175, 1998.
- [87] A. Belwalkar, E. Grasing, W. V. Geertruyden, Z. Huang, et W. Misiolek, “Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes”, *Journal of Membrane Science*, vol. 319, no. 1–2, pp. 192–198, 2008.
- [88] S.-K. Hwang, S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, O.-J. Lee, et K.-H. Lee, “Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 19, no. 3, pp. 467–473, 2002.
- [89] J. Zhang, J. E. Kielbasa, et D. L. Carroll, “Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 295 – 300, 2010.
- [90] L.-P. Carignan, *Modélisation, développement et caractérisation de matériaux magnétiques à base de nanofils ferromagnétiques pour les technologies hyperfréquences*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2012.
- [91] J. Bellemare, “Nanostructure de pores ordonnés pour augmenter la capacité des condensateurs électrolytiques”, Thèse de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2013.

- [92] “<http://www.fepa-abrasives.org/>”. Federation of the European Producers of abrasives.
- [93] Struers, “Préparation métallographique de l’aluminium et des alliages d’aluminium”, rapp. tech., 2008.
- [94] G. Sulka et K. Parkoła, “Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 5, pp. 1880–1888, 2007.
- [95] A. Navrotsky, “Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism”, *Geochemical Transactions*, vol. 4, no. 6, pp. 34–37, 2003.
- [96] J. Jaczewska, I. Raptis, A. Budkowski, D. Goustouridis, J. Raczkowska, M. Sanopoulou, E. Pamuła, A. Bernasik, et J. Rysz, “Swelling of poly(3-alkylthiophene) films exposed to solvent vapors and humidity: Evaluation of solubility parameters”, *Synthetic Metals*, vol. 157, no. 18–20, pp. 726–732, 2007.
- [97] M. K. Choi, H. Yoon, K. Lee, et K. Shin, “Simple fabrication of asymmetric high-aspect-ratio polymer nanopillars by reusable AAO templates”, *Langmuir*, vol. 27, no. 6, pp. 2132–2137, 2011.
- [98] J. Cech et R. Taboryski, “Stability of FDTS monolayer coating on aluminum injection molding tools”, *Applied Surface Science*, vol. 259, no. 0, pp. 538–541, 2012.
- [99] R. Kirchner, L. Teng, B. Lu, B. Adolphi, et W.-J. Fischer, “Degradation of perfluorotrichlorosilane antisticking layers: The impact on mold cleaning, ultraviolet-nanoimprinting, and bonded ultraviolet-nanoimprint molds”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 6S, p. 06GK13, 2011.
- [100] N. Haberkorn, S. Kim, K.-S. Kim, M. Sommer, M. Thelakkat, B.-H. Sohn, et P. Theato, “Template-assisted fabrication of highly ordered interpenetrating polymeric donor/acceptor nanostructures for photovoltaic applications”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, no. 19, pp. 2142–2150, 2011.
- [101] A. Santos, P. Formentín, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, et L. F. Marsal, “Fabrication and characterization of high-density arrays of {P3HT} nanopillars on ITO/glass substrates”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 7, pp. 1247–1253, 2010.
- [102] P. Dobriyal, H. Xiang, M. Kazuyuki, J.-T. Chen, H. Jinnai, et T. P. Russell, “Cylindrically confined diblock copolymers”, *Macromolecules*, vol. 42, no. 22, pp. 9082–9088, 2009.

- [103] D. D. Macdonald, “The point defect model for the passive state”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 12, pp. 3434–3449, 1992.
- [104] S.-E. Park, S. Kim, K. Kim, H.-E. Joe, B. Jung, E. Kim, W. Kim, B.-K. Min, et J. Hwang, “Fabrication of ordered bulk heterojunction organic photovoltaic cells using nanopatterning and electrohydrodynamic spray deposition methods”, *Nanoscale*, vol. 4, pp. 7773–7779, 2012.
- [105] D. Howell et B. Behrends, “A review of surface roughness in antifouling coatings illustrating the importance of cutoff length”, *Biofouling*, vol. 22, no. 6, pp. 401–410, 2006.
- [106] I. O. for Standardization, “ISO 4288, spécification géométrique des produits (GPS) – état de surface: Méthode du profil – règles et procédures pour l’évaluation de l’état de surface”, rapp. tech., 1996.
- [107] G. Bracco et B. Holst, *Surface science techniques*. Berlin New York: Springer, 2013.
- [108] T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes”, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 4, p. S35, 2005.
- [109] J. R. Vig, “Uv/ozone cleaning of surfaces”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 3, no. 3, pp. 1027–1034, 1985.
- [110] S. So, W. Choi, C. Cheng, L. Leung, et C. Kwong, “Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 68, no. 4, pp. 447–450, 1999.
- [111] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, et D. D. Bradley, “Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells”, *Organic Electronics*, vol. 10, no. 1, pp. 205–209, 2009.
- [112] Y. Xia et J. Ouyang, “Significant different conductivities of the two grades of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate), clevis p and clevis ph1000, arising from different molecular weights”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4131–4140, 2012.
- [113] C. Lawrence, “The mechanics of spin coating of polymer films”, *Physics of Fluids (1958-1988)*, vol. 31, no. 10, pp. 2786–2795, 1988.

- [114] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. Bradley, et J. R. Durrant, “Degradation of organic solar cells due to air exposure”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3520–3530, 2006.
- [115] D. B. Hall, P. Underhill, et J. M. Torkelson, “Spin coating of thin and ultrathin polymer films”, *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [116] E. Avnon, N. Yaacobi-Gross, E. Ploshnik, R. Shenhar, et N. Tessler, “Low cost, nanometer scale nanoimprinting – application to organic solar cells optimization”, *Organic Electronics*, vol. 12, no. 7, pp. 1241–1246, 2011.
- [117] A. Gadisa, J. R. Tumbleston, D.-H. Ko, M. Aryal, R. Lopez, et E. T. Samulski, “The role of solvent and morphology on miscibility of methanofullerene and poly(3-hexylthiophene)”, *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5466–5471, 2012.
- [118] A. W. Adamson, A. P. Gast, *et al.*, *Physical chemistry of surfaces*. Interscience publishers New York, 1967.
- [119] S. Roy, K. J. Ansari, S. S. K. Jampa, P. Vutukuri, et R. Mukherjee, “Influence of substrate wettability on the morphology of thin polymer films spin-coated on topographically patterned substrates”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 4, pp. 1887–1896, 2012.
- [120] A. L. Ayzner, S. C. Doan, B. Tremolet de Villers, et B. J. Schwartz, “Ultrafast studies of exciton migration and polaron formation in sequentially solution-processed conjugated polymer/fullerene quasi-bilayer photovoltaics”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 16, pp. 2281–2287, 2012.
- [121] J. S. Moon, C. J. Takacs, Y. Sun, et A. J. Heeger, “Spontaneous formation of bulk heterojunction nanostructures: Multiple routes to equivalent morphologies”, *Nano Letters*, vol. 11, no. 3, pp. 1036–1039, 2011.
- [122] A. M. Nardes, A. L. Ayzner, S. R. Hammond, A. J. Ferguson, B. J. Schwartz, et N. Kopidakis, “Photoinduced charge carrier generation and decay in sequentially deposited polymer/fullerene layers: Bulk heterojunction vs planar interface”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 13, pp. 7293–7305, 2012.
- [123] N. D. Treat, T. E. Mates, C. J. Hawker, E. J. Kramer, et M. L. Chabinyc, “Temperature dependence of the diffusion coefficient of PCBM in poly(3-hexylthiophene)”, *Macromolecules*, vol. 46, no. 3, pp. 1002–1007, 2013.

- [124] N. D. Treat, M. A. Brady, G. Smith, M. F. Toney, E. J. Kramer, C. J. Hawker, et M. L. Chabiny, “Interdiffusion of PCBM and P3HT reveals miscibility in a photovoltaically active blend”, *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 82–89, 2011.
- [125] O. Wodo, J. D. Roehling, A. Moule, et B. Ganapathysubramanian, “Quantifying organic solar cell morphology: A computational study of three-dimensional maps”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 3060–3070, 2013.
- [126] B. A. Collins, E. Gann, L. Guignard, X. He, C. R. McNeill, et H. Ade, “Molecular miscibility of polymer-fullerene blends”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 21, pp. 3160–3166, 2010.
- [127] D. Chen, F. Liu, C. Wang, A. Nakahara, et T. P. Russell, “Bulk heterojunction photovoltaic active layers via bilayer interdiffusion”, *Nano Letters*, vol. 11, no. 5, pp. 2071–2078, 2011.
- [128] A. L. Ayzner, C. J. Tassone, S. H. Tolbert, et B. J. Schwartz, “Reappraising the need for bulk heterojunctions in polymer-fullerene photovoltaics: The role of carrier transport in all-solution-processed P3HT/PCBM bilayer solar cells”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 46, pp. 20050–20060, 2009.
- [129] C. W. Rochester, S. A. Mauger, et A. J. Moulé, “Investigating the morphology of polymer/fullerene layers coated using orthogonal solvents”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 13, pp. 7287–7292, 2012.
- [130] K. H. Lee, P. E. Schwenn, A. R. G. Smith, H. Cavaye, P. E. Shaw, M. James, K. B. Krueger, I. R. Gentle, P. Meredith, et P. L. Burn, “Morphology of all-solution-processed “bilayer” organic solar cells”, *Advanced Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 766–770, 2011.
- [131] M. S. Mahajan, G. S. Lonkar, S. S. Ghosh, M. B. Patil, D. S. Dalal, et J. V. Sali, “Formation of p3kht: Pcbm bulk-heterojunction using orthogonal solvents by ultrasonic spray method”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 48, no. 26, p. 265105, 2015.
- [132] L. Chen, P. Wang, et Y. Chen, “High efficiency of poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester bulk heterojunction solar cells through precrystallizing of poly(3-hexylthiophene) based layer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 5986–5993, 2013.

- [133] "<http://www.ossila.com/pages/spin-coating>". Ossila.
- [134] C. M. Hansen, "The universality of the solubility parameter", *Industrial & engineering chemistry product research and development*, vol. 8, no. 1, pp. 2–11, 1969.
- [135] S. Hu, *The Impact of Selective Solvents on the Structure and Function Evolution in Solvent Annealed Organic Photovoltaics*. Thèse de Doctorat, University of Tennessee, 2013.
- [136] L. Li, H. Tang, H. Wu, G. Lu, et X. Yang, "Effects of fullerene solubility on the crystallization of poly(3-hexylthiophene) and performance of photovoltaic devices", *Organic Electronics*, vol. 10, no. 7, pp. 1334–1344, 2009.
- [137] T. Yamamoto, D. Komarudin, M. Arai, B.-L. Lee, H. Suganuma, N. Asakawa, Y. Inoue, K. Kubota, S. Sasaki, T. Fukuda, et H. Matsuda, "Extensive studies on π -stacking of poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by optical spectroscopy, nmr analysis, light scattering analysis, and x-ray crystallography", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 9, pp. 2047–2058, 1998.
- [138] F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, et T. Ohno, "Investigation of novel pcbm analogs containing thienyl groups for organic photovoltaic devices", *Synthetic Metals*, vol. 160, no. 9, pp. 961–966, 2010.
- [139] R. Zhu, S. Cui, et X. Wang, "Theoretical foundation of zisman's empirical equation for wetting of liquids on solid surfaces", *European Journal of Physics*, vol. 31, no. 2, p. 251, 2010.
- [140] F. Wredenberg et P.-L. Larsson, "Delamination of thin coatings at scratching: experiments and numerics", *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, vol. 4, no. 6, pp. 1041–1062, 2009.
- [141] R. Browning, G.-T. Lim, A. Moyse, H.-J. Sue, H. Chen, et J. Earls, "Quantitative evaluation of scratch resistance of polymeric coatings based on a standardized progressive load scratch test", *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 6, pp. 2970–2976, 2006.
- [142] P. Echlin, C. Fiori, J. Goldstein, D. C. Joy, et D. E. Newbury, *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [143] V. Svorcik, P. Slepicka, J. Svorciková, M. Spirková, J. Zehentner, et V. Hnatowicz, “Characterization of evaporated and sputtered thin au layers on poly (ethylene terephthalate)”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 4, pp. 1698–1704, 2006.
- [144] E. B. Shand, “Experimental study of fracture of glass: I, the fracture process”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 37, no. 2, pp. 52–59, 1954.
- [145] W. Zhou, J. Zhang, Y. Liu, X. Li, X. Niu, Z. Song, G. Min, Y. Wan, L. Shi, et S. Feng, “Characterization of anti-adhesive self-assembled monolayer for nanoimprint lithography”, *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, Part 2, pp. 2885–2889, 2008.
- [146] S. Grimm, K. Schwirn, P. Göring, H. Knoll, P. T. Miclea, A. Greiner, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, et M. Steinhart, “Nondestructive mechanical release of ordered polymer microfiber arrays from porous templates”, *Small*, vol. 3, no. 6, pp. 993–1000, 2007.
- [147] G. Dennler, A. Houdayer, P. Raynaud, Y. Ségui, et M. Wertheimer, “Characterization by {RBS} of hyper-thin SiO₂ layers on various polymers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 192, no. 4, pp. 420 – 428, 2002.
- [148] S. Sheraz née Rabbani, I. B. Razo, T. Kohn, N. P. Lockyer, et J. C. Vickerman, “Enhancing ion yields in time-of-flight-secondary ion mass spectrometry: A comparative study of argon and water cluster primary beams”, *Analytical Chemistry*, vol. 87, no. 4, pp. 2367–2374, 2015.
- [149] M. Wong et K. Wong, “Investigation of the factors affecting the power conversion efficiency of all-solution-processed ‘bilayer’ P3HT:PCBM solar cells”, *Synthetic Metals*, vol. 170, pp. 1–6, 2013.
- [150] N. R. Tummala, S. Mehraeen, Y.-T. Fu, C. Risko, et J.-L. Brédas, “Materials-scale implications of solvent and temperature on [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM): A theoretical perspective”, *Advanced Functional Materials*, 2013.
- [151] D. H. Kim, J. Mei, A. L. Ayzner, K. Schmidt, G. Giri, A. L. Appleton, M. F. Toney, et Z. Bao, “Sequentially solution-processed, nanostructured polymer photovoltaics using selective solvents”, *Energy & Environmental Science*, vol. 7, pp. 1103–1109, 2014.

- [152] D.-H. Lee, Y. M. Yang, J. You, E. Richard, et G. Li, “Immiscible solvents enabled nanostructure formation for efficient polymer photovoltaic cells”, *Nanotechnology*, vol. 25, no. 29, p. 295401, 2014.
- [153] D. H. Kim, Y. P. Jeon, S. H. Lee, D. U. Lee, T. W. Kim, et S. H. Han, “Enhancement of the power conversion efficiency for organic photovoltaic devices due to an embedded rugged nanostructural layer”, *Organic Electronics*, vol. 13, no. 6, pp. 1068–1072, 2012.
- [154] D. Duché, L. Escoubas, J. J. Simon, P. Torchio, F. Flory, J.-L. Roumiguères, A. Labeyrie, et M. Eyraud, “Photonic crystals for enhancing the absorption of organic photovoltaic materials”, *Proceedings SPIE 7002, Photonics for Solar Energy Systems II*, no. 70020O, pp. 1–10, 2008.